

第一章 序論

1.1 水性 PU 黏著劑的發展

聚氨酯（簡稱 PU）本身結構的極性基團多，有良好的黏接性質，可作為黏著劑。此類黏著劑具有軟硬度可調節性以及耐低溫、柔韌性好、黏接強度大等優點，用途越來越廣。目前 PU 黏著劑以溶劑型為主，但有機溶劑易爆炸、易揮發、氣味大、使用時造成空氣污染，具有或多或少的毒性。近 10 多年來，一些國家制定了環保和溶劑法規，因此促使水性 PU 黏著劑的發展⁽¹⁻⁵⁾。

1.2 水性 PU 黏著劑的特點⁽¹⁾

水性 PU 黏著劑的性能特點，與溶劑型 PU 黏著劑相比，水性 PU 膠黏劑除了無溶劑臭味、無污染等特點外，還具有下述特點。

(1)大多數水性 PU 黏著劑中不含 NCO 基團，因而主要是靠分子內極性基團產生內聚力和黏附力進行固化。而溶劑型與無溶劑單成分及雙成分 PU 黏著劑可充分利用 NCO 的反應、在黏接固化過程中增強黏接性能。

(2)黏度是黏著劑使用性能的一個重要參數。水性聚氨酯的黏度一般通過水溶性增稠劑及水來調整。而溶劑型黏著劑可通過提高固含量、PU 的分子量或選擇適宜的溶劑來調整。相同的固含量，水性黏著劑的黏度較溶劑型黏著劑小。

(3)除了外加的高分子增稠劑外，影響水性 PU 黏度的重要因素還有離子電荷、核殼結構、乳液粒徑等。聚合物分子的離子及反離子（指溶液中與 PU 主鍊、側鍊中所含的離子基團極性相反的自由離子）越多，黏度越大；而固體含量（濃度）、PU 樹脂的分子量、交聯劑等因素對水性 PU 黏度的影響並不明顯。與之相比，溶劑性 PU 黏著劑的黏度的主要影響因素有 PU 的分子量、分支程度、膠的濃度等。

(4)水性 PU 黏著劑可與多種水性樹脂混合，以改進性能或降低成本⁽⁶⁾。此時應注意離子型水性膠的離子性質的酸鹼性，否則可能引起凝聚。因受到聚合物間的相容性或在某些溶劑中的溶解性的影響，溶劑型 PU 黏著劑只能與為數有限的其他樹脂黏著劑共混。

(5)水性 PU 黏著劑氣味小、操作方便、殘膠易處理，而溶劑型 PU 黏著劑使用中有時還需耗掉大量的溶劑，清理也不及水性膠方便。

(6)至於缺點方面，由於水的揮發性比有機溶劑差，所以水性 PU 黏著劑乾燥較慢，並且由於水的表面張力大，對表面疏水性的基材的潤濕能力差。若當大部分水分還未從黏接層、塗層揮發到空氣中，或者被多孔性基材吸收就遽然加熱乾燥，則不易得到連續性的膠層。由於大多數水性聚氨酯膠是含親水性的聚氨酯為主要固體成分，且有時還含水溶性高分子增稠劑，膠膜乾燥後若不形成一定程度的交聯，則耐水性不佳。

1.3 水性 PU 黏著劑的應用^(1,7)

水性 PU 黏著劑的應用非常廣泛，可應用在傢俱工業（PVC、合板貼合）、汽車工業（內裝零件、配件貼合）、製鞋工業（鞋底加工、成型加工貼合）及其他工業（多層膜、織布、皮革貼合）等。

而水性 PU 黏著劑的黏接方式有濕黏接法和熱活化法。濕黏接法即是對於多孔性基材，可在常溫塗布後，直接貼合、加壓進行黏接。熱活化法是對於非滲透性基材，可在黏著劑塗布、乾燥後，用熱空氣、紅外燈或烘箱進行熱活化，也就是加熱使塗布乾燥後表面已無黏性的膠層熱融，賦予可黏接性，貼合後樹脂再結晶化，可得到較高的初期黏接強度。

1.4 研究動機

環保意識抬頭的情況下，改採用以水取代溶劑的水性 PU，然而水性 PU 在耐水、耐熱、黏著性都比不上溶劑型的 PU。因此為了改善這些問題，通常可在水性 PU 中添加多異氰酸酯類的交聯劑，以增加水性 PU 膠的交聯度。但是因為多異氰酸酯跟水的反應性高，使得 NCO 官能基因水解而無法與 PU 交聯，如此將無法有效提昇 PU 的交聯度。

為了克服多異氰酸酯分散在水中的分散穩定性及水解問題，有一些學者提出導入一些親、疏水性的界面活性劑，將多異氰酸酯做改質，使多異氰酸酯在水中能有較長的穩定性及減低對水的敏感性⁽⁸⁻¹²⁾。由於此類研究結果多為商業機密，缺乏有系統的深入探討，因此我們希望能夠釐清其中牽涉的一些現象與原理。

1.5 研究目的

在本研究中，為了解決交聯劑水解的問題，我們將添加陰離子及非離子複合型的界面活性劑來做改善。複合型的界面活性劑能將交聯劑包覆起來，使交聯劑穩定一段時間，當水性 PU 內的水分除去後再和 PU 分子鏈或基材發生反應。如此減少 NCO 的損失量，使得有足夠的 NCO 將能跟 PU 產生高交聯度的 PU 網狀結構體，進而提升其機械性質及黏著性質。

第二章 文獻回顧

聚氨酯材料的性質及應用是具多元化的，此源自於聚氨酯的多變化性的結構而衍生出其獨特的材料性質。因此本章中將先提到 PU 的基本化學結構，然而結構上的變化將對其性質造成甚大的影響，再針對水性 PU 的發展緣由及所面臨的一些缺失做改善及探討。因為水性 PU 的耐水、耐熱性、機械性質不及溶劑型 PU，因此將介紹一些方法，如多加入交聯劑或混入其他樹脂等以增加其交聯度，改善水性 PU 的性質。

在改善水性 PU 的性質中將以加入交聯劑為主。對於眾多的交聯劑中又將針對多異氰酸酯交聯劑做探討。然而多異氰酸酯交聯劑雖可藉由增加 PU 的交聯度，進而提昇水性 PU 的耐水、耐熱性等。但是多異氰酸酯與水的反應高，在系統中將造成能與 PU 反應的 NCO 官能基減少，使得水性 PU 的交聯度無法有效提昇，如此將影響其熱、機械性質。所以必須將異氰酸酯先做改質，然而文獻有提及一些改質的方法以使其穩定分散水中及降低對水的敏感性。在我們的研究是使用界面活性劑以克服多異氰酸酯水解的問題，如此我們進一步將簡介界面活性劑的一些基本性質及界面活性劑在水性 PU 中的應用。最後再論及界面活性劑與黏著上的一些理論及應用。

2.1 聚氨酯化學

2.1.1 聚氨酯簡介

聚氨酯 (Polyurethane, 簡稱 PU) 是介於橡膠與塑膠之間的彈性材料，既有橡膠的彈性，又具有塑膠的高強度。自 1937 年德國 Otto.Bayer 發展 PU 化學以來，聚氨酯樹脂優異的耐低溫、耐衝擊、耐隔熱、電絕緣和耐磨、耐化學性、血液相容性等，使聚氨酯在許多領域裡得到廣泛的應用，如塗料、黏著劑、合成皮革、發泡體、汽車工業等^(1,13,14)。聚氨酯聚合物現在已是一個成熟的工業產品。

2.1.2 聚氨酯的結構與性能^(15,16)

聚氨酯的結構與性質對其黏著性能有其重要的影響。聚氨酯是由聚酯或聚醚的多元醇(B) (Polyol)、二異氰酸酯(A)及較小分子的二醇或二胺(C) (diol or diamine) 之鏈延長劑所反應連接而具 $-(AB)_m-(AC)_n-$ 型式之嵌段聚合物，其中同時含有軟段和硬段的結構，反應結構如圖 2.1 所示。若以組成來區別，則以二異氰酸酯與聚雙醇所組成的節段 $-(AB)_m-$ 具有相當之柔軟性， T_g 約在 $-70^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 之間，可稱之為軟質鏈段，其所聚集而成的部分稱為軟質部分；另一部分由二異氰酸酯與鏈延長劑所組成的節段 $-(AC)_n-$ 則稱之為硬質鏈段，這是由於節段內或節段與其他鏈上的同種類節段容易形成較為緊密的結構(可能由於分子鏈的極性、氫鍵、或是結晶等因素)，此鏈段所聚集而成的部分稱為硬質部分。其軟、硬質部分如圖 2.2 所示。由於兩種鏈段的熱力學不相容性，因此會產生微觀相分離 (Microphase separation)，在聚合物基體有微觀相產生。聚氨酯中存在氨基、脲、酯、醚等基團而產生廣泛的氫鍵，其中氨基和脲鍵產生的氫鍵對硬段相區的形成具有較大的貢獻。

聚氨酯獨特的柔軟性和寬廣的物性可用兩相型態學來解釋。硬段相起增強作用，提供多官能度物理交聯(形成氫鍵而起交聯作用)。軟質鏈段具有相當的可動性而表現出柔軟和曲撓的性質，但是由於硬質部分類似於交聯點與填充物的特徵，將其具有可動性的軟質鏈段予以束縛與固定。如此在軟質和硬質部分的交互作用下使得聚氨酯具有彈性體的特性^(1,16,17)。然而其性質和結構上的多變性，使得 PU 應用範圍非常廣泛⁽¹⁸⁾。

2.1.2.1 軟鏈段對性能的影響⁽¹⁾

軟段是由低聚物多元醇構成的，多元醇的分子量一般在 600~3000。一般來說軟段在 PU 分子中佔大部分，不同的低聚物多元醇與二異氰酸酯

製備的 PU 性能各不相同。聚酯型 PU 比聚醚型 PU 具有較高的強度和硬度，這是因為酯基的極性較大，內聚能（12.2kJ/mole）比醚基的內聚能（4.2kJ/mole）高，並且由於酯鍵的極性作用，與極性基材的黏附力比聚醚型優良，抗熱氧化性也比聚醚型好。為了獲得較好的黏接強度，通常用聚酯作為 PU 軟段。另一方面若軟段為聚醚的 PU，由於醚基較易旋轉，具有較好的柔順性，有優越的低溫性能，並且聚醚中不存在相對較易水解的酯基，所以醚基的抗水解性較酯基好，在水性系統較為穩定⁽¹⁸⁾。

PU 軟段在結晶方面，可能存在 α 和 β 兩種結晶方式。例如由二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯-1,4-丁二醇為硬段及聚己二酸丁二醇酯為軟段，所聚合成分子量為 7000 的 PU(MDI-BDO-PBA-7000PU) 中，當拉伸至 1100%，並在拉緊狀態下於 52°C 退火 60h， α 型球晶的熔融溫度為 58°C， β 型球晶為 49°C（純 PBA 分別為 65°C 和 56°C）。前者穩定，後者不穩定，不穩定的 β 型球晶在室溫下退火，可轉變成穩定的 α 型球晶⁽¹⁹⁾。由 DSC 的測試知道，聚醚二醇所聚合成的 PU 是 amorphous；而聚酯二醇所聚合成的 PU 是半結晶態，且線性的聚酯類 PU 具有的結晶性比有交聯的聚酯類 PU 高大概 2 倍⁽¹⁸⁾。對於線性 PU 的結晶中，主要決定於軟段是否有足夠的長度，軟段分子量在 1000 以下者不能產生結晶，在 2000 以上者才能產生結晶。例如軟段分子量在 2000 以上者，MDI-BDO-PBA(聚酯二醇為軟段) 熔融溫度為 30~60°C，MDI-BDO-PTMO（聚醚二醇為軟段）則為 6~20°C；在交聯 PU 的結晶方面，PU 化學交聯有三種，氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和縮二脲，交聯密度大的 PU，無軟段結晶；交聯密度低的 PU，可能存在結晶⁽¹⁹⁾。在軟段的結晶如圖 2.3 所示，軟段的結晶性對最終聚氨酯的機械強度和模數有較大的影響。特別在拉伸時，由於應力而產生的結晶化（鏈段規則化）程度越大，拉伸強度越大。聚醚或聚酯鏈段結構單元的規則性影響 PU 的結晶性。側鏈基越小、聚醚或聚酯之間的亞甲基數越多、結晶性軟段的分

子量越高，則 PU 結晶性越高。結晶作用能成倍的增加黏著層的內聚力和黏接力。一般來說，假定 PU 分子量相同，其軟段若為聚酯，則 PU 的強度隨聚酯二元醇分子量的增加而提高；若軟段為聚醚，則 PU 的強度隨聚醚二元醇分子量的增加而下降，不過伸長率卻增加了。這是因為聚酯型軟段本身極性就較強，分子量大則結構規整性高，對改善強度有利；而聚醚軟段則極性較弱，若分子量增大，則 PU 中硬段的相對含量就較小，強度下降。

2.1.2.2 硬段的影響

硬段由多異氰酸酯或與鏈延長劑所組成。異氰酸酯的結構對 PU 材料的性能有很大的影響。與不對稱的二異氰酸酯（如 TDI）相比，對稱性二異氰酸酯（如 MDI）製備的 PU 具有較高的模數和撕裂強度，這是因於產生結構規整有序的相區結構能促進聚合物鏈段結晶。PU 硬段的結晶有三種形式，以 MDI-BDO-PPO(聚環氧丙烷)-EO(氧亞甲基醚)-2000 PU 為例，I I 型球晶無取向、無明顯的結晶區域，相當於次晶，即 NH 氫鍵鍵長且分布寬，不能堆積成有規律的晶體，熔融溫度 207°C；II 型球晶，優先取向，即 NH 氫鍵短且分布窄，能量低、緊密堆積、高度有序，縮短的單體重複，熔融溫度 224~226°C；III 型的球晶，為伸展的單體重複⁽¹⁹⁾。

然而利用芳香族異氰酸酯製備的 PU 由於具有剛性的芳環，因而使硬度內聚強度增大，強度比脂肪族異氰酸酯型 PU 大，但抗 UV 能力差，易變黃性，不能做淺色塗層膠或透明印刷製品複合用膠黏劑。脂肪族具有抗變黃性。然而芳香族比脂肪族的 PU 抗熱氧化性好，因為芳香族的氫較難被氧化，耐久性好⁽¹⁾。

鏈延長劑對 PU 性能也有影響，含芳香族的二元醇與脂肪族二元醇鏈延長劑的 PU 相比有較好的強度。二元胺鏈延長劑能形成脲鍵，脲鍵的極

性比氨基鍵強，因而二元胺鏈延長劑的 PU 比二元醇鏈延長劑的 PU 具有較高的機械強度、模數、黏附性和耐熱性，並且還有較好的低溫性能。

因為硬段部分對 PU 的性能貢獻較大，所以這些因素影響到 PU 膠黏劑的熱穩定性。提高 PU 中硬段的含量通常使硬度增加、彈性降低，因此 PU 的內聚力和黏著力也會提高。當剩餘的 NCO 已經反應完，則此時所加入的小分子鏈延長劑反而變成了系統中的雜質，對黏著造成不利的影響⁽²⁰⁾。而若硬鏈段含量太高，極性基團太多會約束聚合物鏈段的活動和擴散能力，有可能降低黏著力。但游離的—NCO 基團的黏著劑是例外，因—NCO 會與基材表面發生化學作用。

2.1.2.3 分子量、交聯度的影響

對於線性的熱塑性 PU 而言，分子量大則強度高，耐熱性好。但對於大多數反應性 PU 黏著劑體系而言，PU 分子量對黏著強度的影響主要應從固化前的分子擴散能力、官能度及固化產物的韌性、交聯密度等綜合因素來看。分子量小則分子活動能力和膠液的潤濕能力強，是形成良好黏著的一個條件，倘若固化時分子量增長不夠，則黏接強度仍較差。一定程度的交聯可提高膠黏劑的黏接強度、耐熱性、耐水解性、耐溶劑性等。過分的交聯影響結晶和微觀相分離，可能會損壞膠層的內聚強度。

2.1.2.4 添加劑的影響

除了可通過改變 PU 的化學結構來提高黏接強度、耐熱、耐水等性能外，還可以採用添加劑改善黏接性能。偶合劑的加入有利於提高 PU 黏著劑的黏接強度、耐濕熱性能，因為 PU 中的酯鍵、氨基鍵等基團有較強的極性，濕熱條件下易受到濕氣的攻擊發生水解，且 PU 與基材表面形成的氫鍵易受濕熱而被破壞，使黏接強度降低，甚至膠黏層脫落。其他添加各

種穩定劑可防止因氧化、水解、耐熱等引起的黏接強度降低現象，提高黏接的耐久性⁽¹⁾。

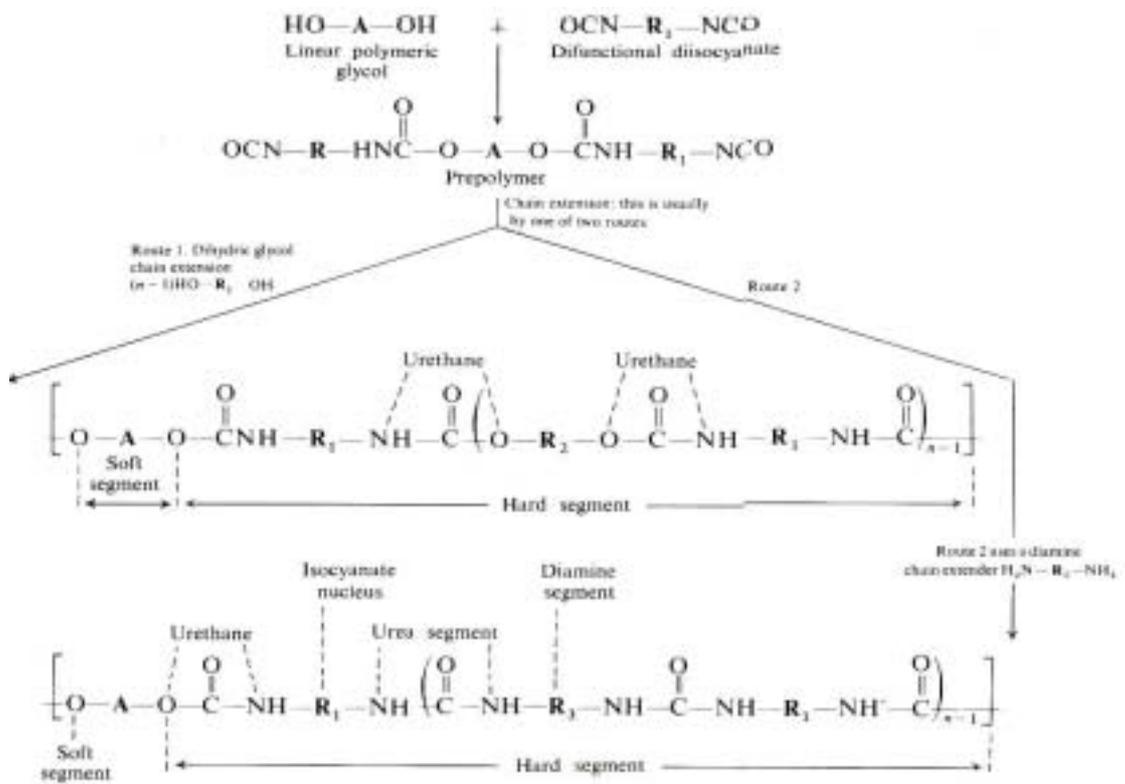


圖 2.1 PU 彈性體在預聚合反應的合成順序⁽¹⁶⁾

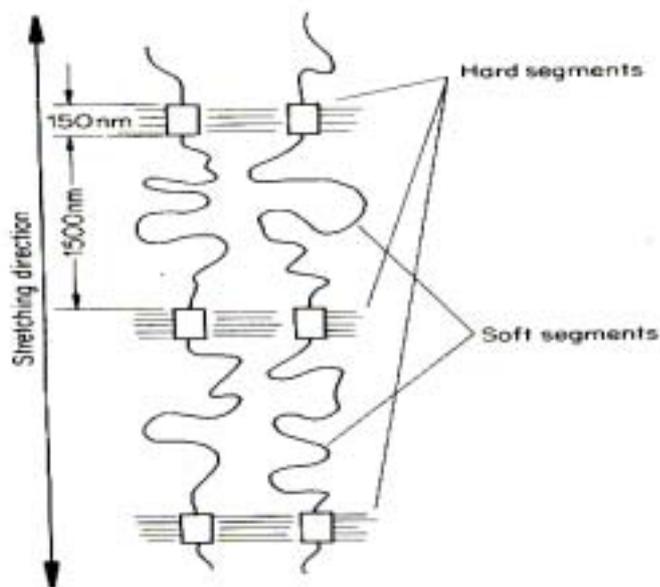


圖 2.2 PU 彈性體其軟段部分與硬質部分⁽¹⁶⁾

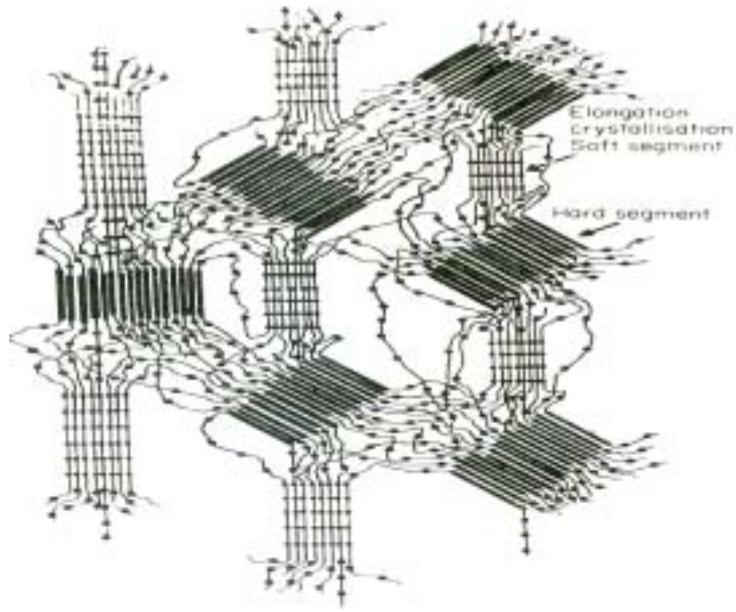


圖 2.3 在 PU 彈性體的軟質部份，藉由伸長率達 200%所造成的結晶⁽¹⁶⁾

2.2 水性聚氨酯

2.2.1 水性 PU 的發展緣由

1950 年代就有少量的水性 PU 研究，但當時並沒有那麼受到重視，直到最近因為水性黏著劑以水為介質，具有不燃、氣味小、沒有毒性、對環境親和性、節省溶劑費用、操作加工方便等優點，已受到人們的重視^(20,21)。由於水性 PU 黏著劑的綜合性能優越，在各類水性黏著劑中獨樹一幟，近年來受到國際間的廣泛關注，特別是高性能水性 PU 的開發研究已成為熱門的題目^(13,22-25)。

一般而言典型的結晶性水性 PU 分散液所具備的優點如下⁽¹³⁾：

1. 容易加工，可經由噴塗、滾筒、塗佈等行之。
2. 在低溫可以活化。
3. 對於很困難形成鍵結的基材具有好的黏著性。
4. 具有高的起始鍵結強度。

5. 對水氣及可塑劑有好的抵抗性。
6. 優異的耐熱性。

2.2.2 水性 PU 的製備

水性 PU 的製備方法分為自乳化法⁽²⁶⁾和外乳化法⁽²⁷⁾。自乳化法又稱內乳化，指在 PU 鏈段中引入親水性成分，無須乳化劑直接分散水中，方法就是加入離子基團（陽離子、陰離子及兩性離子）或非離子基團，在工業應用上主要是離子型，然而在離子型中主要又以陰離子型為主⁽²³⁾。外乳化法即需要添加乳化劑才能得到乳液。

水性 PU 的製程有預聚物混合法⁽²⁸⁻³²⁾、丙酮或溶液聚合法^(2,33,34)、Ketamine/Ketazine（酮亞胺—酮連氨法）法^(35,36)、和熱熔融分散法⁽³⁷⁾、保護端基法⁽³⁸⁾等。而就現今工業界的發展趨勢來看，大多數的商業化水性 PU 是以丙酮法或預聚物混合法來合成居多，而且以陰離子型的方法居首。其中丙酮法可合成較高分子量的水性 PU，加上製程操作簡易、再現性又高為其優點，但是利用此法必須使用大量的丙酮為溶劑，對於現今環保意識抬頭的趨勢下，此種製程實不符合綠色環保的精神。至於在陰離子型的製程中如圖 2.4 所示，其所使用的親水基多以羧酸基(-COOH)及磺酸鹽基(-SO₃)為主，並以羧酸基最為常見^(28,39)。

2.2.3 水性 PU 所面臨的問題

水性 PU 在商業化的應用上，這二十年有顯著的成長，原因除了所提的環保因素之外，相較於傳統溶劑型的 PU 及早期的水性 PU，現在的水性 PU 尚具有其他優點。例如黏度之降低或塗佈加工流動性不再因 PU 分子量而受限、也不需要添加一些乳化劑，而能達到生產安全性高以及良好接著性的產物。然而利用加入離子基團製備水性 PU 中，這些離子基團確實對

機械性質及彈性有所貢獻，但是離子基團提供物質親水性的本質卻使得水性 PU 的耐水性及耐溶劑性不佳，而且水的蒸發速度慢，使得乾燥需要較長的時間。基本上這些性質可以藉由混入盡量少的離子含量來改善，維持其乳液的穩定，並盡可能提高交聯密度，使得乾燥時間不是問題⁽⁴⁰⁾。

工業上用的大多數水性 PU 通常是線性熱塑性 PU 在水中的分散液，他們的分子量和交聯密度比雙成分 PU 低的多，因此水性 PU 得到的膠膜的耐水性和耐溶劑性差。此外水解將會降低 PU 的熱穩定性，減低他的使用壽命，及影響到他的機械性質，因此水解穩定將影響到他的應用上，而在實用的觀點上是格外重要的⁽¹⁸⁾。所以改善水性聚氨酯的水解問題為目前重要的研究方向^(41,42)。

2.2.4 水性 PU 改質方法

2.2.4.1 調整配方及選擇製備的方法⁽⁴²⁾

影響水性 PU 的物理性能因素，根據所需 PU 的性能，選擇合適的原料及製備方法，達到其性能的優越化。若希望得到耐水解性強的 PU，則根據文獻中得知，利用 GPC 的量測，聚醚類的 PU 顯示較具水解穩定性，因為它的分子量沒有顯著的減少。另一方面聚酯型的 PU，隨著水解時間的增加其分子量大大的在減少⁽¹⁸⁾，因此聚醚多元醇製備的 PU 抗水性較好。

在聚酯型的 PU 的鍵結中，對水解最敏感的是酯基，這將歸咎於 carboxylic acid 和醇。然而產生的酸，會催化酯類進一步的水解，可看成是自催化效應⁽⁴³⁻⁴⁵⁾。為了讓酯基水解速度慢下來，可添加 polycarboimides，此物質可抑制系統中酸的自催化反應^(14,18)。

2.2.4.2 熱處理⁽⁴²⁾

熱處理使熱塑性 PU 的分子鏈排列緊密，冷卻後形成更多的氫鍵，從而提高內聚力和黏接強度；對於可交聯型的水性 PU，加熱使基團之間產生化學反應，形成交聯結構，因而提高耐水耐熱性。

2.2.4.3 與其他聚合物共混或共聚

為了降低成本改善 PU 性能，可將水性 PU 經過 PH 調整或相容穩定化處理後，與其他水性樹脂如丙烯酸酯乳液、氯丁膠乳、環氧樹脂乳液等共混組成新水性樹脂。例如 Wu 等提出，利用澱粉 (starch) 和水性 PU 共混，可改善水性 PU 的機械性質、耐水性及熱穩定性⁽⁴⁶⁾。至於丙烯酸酯改性水性 PU 使其樹脂的低溫成膜能降低，但塗膜外觀不佳，合成時複雜，產品質量不穩定^(39,47)。而聚硅氧烷改善水性 PU 需要硅氧烷分子結構上具有活性的氨基或羥基，引入到水性聚氨酯結構較為困難，改性水性 PU 成膜後硅氧烷會聚集在塗膜表面，降低塗膜間的層間附着力^(6,38)。比較優良的是利用環氧樹脂具有高模數、高強度和耐化學性好等優點，可以直接參與水性 PU 的合成反應，提高水性 PU 塗膜的機械性質、耐熱性、耐水性和耐溶劑性等。常見環氧樹脂改性水性 PU 是將環氧樹脂取代聚多元醇軟段，但改性樹脂塗膜耐水性不好⁽⁶⁾。而 Qu 等提出，採用環氧樹脂作為大分子擴鏈劑，充分利用環氧樹脂的環氧基和羥基參與反應，合成水性 PU 樹脂性能優越。藉由降低環氧樹脂的環氧值，環氧樹脂的分子量增大，羥基含量增大參與水性 PU 的合成反應，增大水性 PU 的交聯結構，提高塗膜的硬度、耐水性及拉伸強度，卻降低了塗膜的彈性和斷裂伸長率。但若環氧值過小，環氧樹脂分子量過大，則會使改性水性 PU 塗膜變脆，失去彈性，降低乳液儲存的穩定性。適當添加量為 4%~6%，採用環氧樹脂與親水擴鏈劑 DMPA 在反應後期一起加入到反應器的方法較好⁽⁶⁾。

此外 Chen 等人發表，改善水性 PU 可藉由與各種高分子互相交聯反應成互穿型網路結構體 (IPN)。文獻中提到水性 PU 可與環氧樹脂、聚丙烯酸 (Polyacrylates)、Glycidyl methacrylate(GMA) 共聚物共混，形成 IPN⁽⁴⁸⁾。2001 年，Lee 等提出將苯乙烯單體和水性 PU 共聚，以形成 IPN 的乳液結構，發現在其機械性質上確實有所改善，隨著 PS 含量增加其模數和張力強度隨著增加，且伸長量隨著 PS 的增加而增加，當 PS/PU=2/8 時隨 PS 量的增加其伸長量開始降低。在抗水性及抗溶劑性中藉由 PS 和 PU 共混彼此通過接枝交聯形成 core(PS)-shell(PU) 的 IPN 結構與純水性 PU 相比，其抗水性及抗溶劑性也有所改善，改質水性 PU 所帶來的不耐水及不耐溶劑的缺點⁽⁴⁰⁾。Kim 等提出，PU 跟 Poly(acrylic rubber)(PAR) 複合乳液，藉由控制交聯密度可改善相分離的程度。PU 跟 Poly(acrylic rubber)(PAR) 複合乳液，由於其物理結合和永久性的牽連藉由 PU 與 PA 所形成的網路互穿結構，製備出 (PA)core-(PU)shell 的結構，藉由交聯密度的改變能改善其機械性質，增加其耐水性及其耐熱穩定性^(39,49,50)。

水性 PU 還可作為“種子聚合物”，並作為高分子乳化劑，加入錯酸乙烯、丙烯酸酯、苯乙烯等不飽和單體，以過硫酸或烷基氫過氧化物作為引發劑，進行乳液聚合，得到性能優良的水性樹脂⁽⁵¹⁾。

2.2.4.4 交聯

交聯分為內交聯和外交聯。內交聯如採用三官能團的聚酯或聚醚多元醇或異氰酸酯，擴鏈劑可用二乙烯三胺、三乙烯四胺、製得部分支鏈和交聯的 PU 乳液。水性 PU 中含反應基團，如在 PU 分子結構中通過含環氧基多元醇成分引入環氧基團，熱處理形成交聯的膠膜。外交聯是指外加交聯劑，在成膜過程或成膜後加熱產生化學反應，形成交聯的膠膜。相對而言，內交聯易產生高黏度的預聚體，乳化比較困難。外交聯法則形成雙成分水

性 PU 體系。用於水性 PU 體系的交聯劑有環氧化合物、多異氰酸酯、三聚氰胺—甲醛樹脂、多元胺、多元氮丙啶等類型^(1,41,52)。然而在文獻中提到環氧樹脂類、多異氰酸酯、三聚氰胺類的交聯劑對其水性 PU 改性比較中，以採用多異氰酸酯類交聯劑是比較好的^(8,41)。

2.2.4.4.1 內部交聯型⁽⁷⁾

這是指 PU 水分散顆粒之樹脂聚合物，在製備過程中就已完成交聯行為，也就是說已具有網狀之交聯結構。依其製程的不同又可分為以下兩種導入內部交聯結構的途徑。

第一種是在製備預聚合物時便導入內部交聯結構，例如使用多元醇 (polyol) 或多異氰酸酯 (polyisocyanate)，來進行預聚合物反應，以生成本身已具有之交聯結構之預聚合物後，再進行水分散及鏈延長反應而完成水性化之製程。

第二種製備內部交聯型水性 PU 樹脂的方式，則是在獲得已分散於水中的預聚合物後，利用多元胺 (polyamine) 來進行鏈延長反應，也同樣能得到具有交聯結構的水性樹脂。

然而內部交聯型的水性系統中，以水性 PU 為例，在水分散前直接在預聚合物中進行交聯反應，常會因不易控制而造成交聯過度，如此使得 PU 無法分散於水中；若分散之後再交聯則有時會造成沉澱而分層。因此如何在分子結構、配方及製程上做良好得配合及設計，將是開發一個內部交聯樹脂系統所具有的最大挑戰。

2.2.4.4.2 外部交聯型⁽⁷⁾

所謂外部交聯是指在水性樹脂系統中，以外加的方式加入一些交聯劑，在適當的乾燥成膜條件下，隨著乳液粒子的融合而開始進行交聯反應。

值得一提的是在所有水性樹脂系統中，要能夠進行交聯反應，聚合物分子鏈上必須具有能夠反應的官能基，已多半為極性相當高同時十分具有親水性或水分散的能力，因此它們往往會排列在乳液顆粒表面，故交聯反應也因而常發生在顆粒與顆粒之間的接觸面上，這一類的交聯又被稱為界面交聯。在文獻中^(7,8,41)可以看到很多可供水性PU當作交聯劑的化學品，如三聚氰胺(Melamine)、氮丙啶(Aziridine)、環氧樹脂(Epoxy)、碳化二亞胺(Carbodiimide)及水分散型多異氰酸酯(Polyisocyanate)等。這些交聯劑的反應溫度，除了三聚氰胺須在高溫(在120°C下烘烤1小時)才能完成反應外，其他通常在室溫下即可進行。由於在此系統中是經由外添加一些架橋劑或交聯劑來進行架橋反應，因此他亦可被歸類於2K(雙成分)的硬化系統。利用外添加交聯劑的方式來進行交聯硬化反應，可說是工業界應用最廣泛的方法。以下將針對含羧酸基、氫氧基和胺基三種不同官能基樹脂的系統及不同溫度條件進行交聯反應，所能使用的交聯劑種類作一介紹，如表2.1及2.2所示。

事實上對於交聯系統的選擇並無一定的標準，但是必須要注意到接著物性的需求及製程(溫度、時間)，如此才能算是一個適當的交聯系統。

表 2.1 不同樹脂系統中最常用的交聯劑種類⁽⁷⁾

含有羧酸基(-COOH)樹脂系統最常用的交聯劑	胺基樹脂(由三聚氰胺/甲醛樹脂)
	多官能基 aziridine
	環氧基樹脂
	離子性架橋(鋅鹽, 鋁鹽)
含-OH基樹脂系統常用的交聯劑	胺基樹脂
	環氧樹脂
	阻隔型(blocked)異氰酸酯
含胺基(-NH)樹脂系統常用之交聯劑	胺基樹脂
	阻隔型異氰酸酯
	水分散性多異氰酸酯

表 2.2 不同的交聯反應溫度系統中，常用的交聯劑種類⁽⁷⁾

低溫交聯型(室溫~80°C) 交聯劑	多官能基 aziridine 化合物
	聚碳化二亞醯胺樹脂
	阻隔型異氰酸酯
	離子型交聯劑
	水分散性多異氰酸酯
中溫交聯型(80°C~120°C) 交聯劑	胺基樹脂
	環氧樹脂
	阻隔型(blocked)異氰酸酯
	水分散性多異氰酸酯
高溫交聯型(120°C~160°C) 交聯劑	胺基樹脂
	阻隔型(blocked)異氰酸酯
	水分散性多異氰酸酯

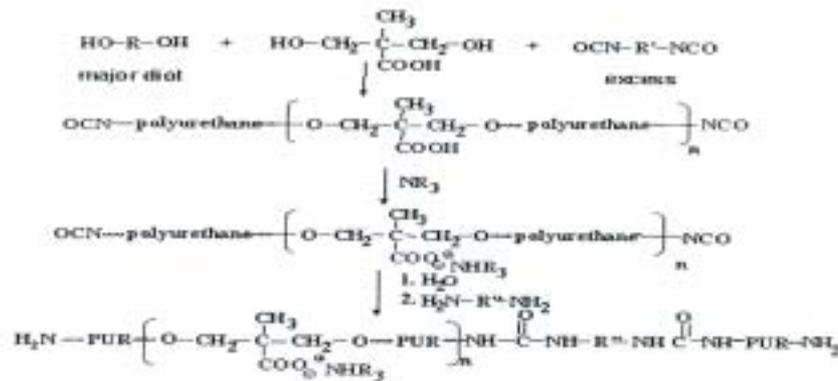


圖 2.4 預聚合法製得陰離子型的水性 PU⁽⁵³⁾

2.3 多異氰酸酯

2.3.1 多異氰酸酯化學

水性 PU 的製程中，預聚物的末端異氰酸酯官能基常常會和水反應產生胺基，而終止了 PU 分子量的繼續成長，然而分子量不夠大是黏著劑應用上的缺點。為了使 PU 分子量繼續成長可加入一些交聯劑，交聯劑的加入除了增大分子量及提高交聯度外，也可和基材的活性官能基產生反應，以提高接著性、耐熱性、耐久性等。目前所使用的水分散型多異氰酸酯當作交聯劑已有相當多的應用，效果也較佳⁽¹⁾。

Bayer Corp.發表，添加環氧樹脂、脂肪族的多異氰酸酯（商品名

Desmodur DA)、芳香族的多異氰酸酯、及碳二醯胺(Carbodiimide)進入水性 PU (商品名 U53) 中，在耐水性的測試中，發現添加 Desmodur DA 能改善 PU 的抗水性，但是添加碳化二醯胺(Carbodiimide)及環氧樹脂比沒加交聯劑時的抗水性差；然而在多異氰酸酯的交聯劑中，添加入水性 PU 測試其抗水性，發現其脂肪族的多異氰酸酯比芳香族的多異氰酸酯交聯劑更具有抗水性⁽¹³⁾。

在水性 PU 中，由於大量水的存在，異氰酸酯遇水會發生反應，故含 NCO 的多元異氰酸酯或 PU 預聚體不會長期穩定的存在於水中，甚至含 NCO 的化合物用作水性聚氨酯的交聯劑也很困難，原因在於一般的多異氰酸酯難以分散於水，並且常常在水性聚氨酯乾燥之前由於水的競爭反應，使多異氰酸酯的 NCO 基團不能如願的與聚氨酯分子中含活性氫的基團反應而產生交聯反應。近 10 多年來這個問題已得到解決，已有用於水性聚氨酯交聯的多異氰酸酯產品。在施膠後放置乾燥過程中，肯定有部分 NCO 與水反應而失去交聯效果，但由於與水反應較慢，在成膜過程及成膜後，NCO 仍可與聚氨酯分子中 羧基、胺基、脲基等基團緊密接觸發生反應，只需使用過量交聯劑，可以得到具有優良性能的 2K(雙成份)水性 PU。如圖 2.5 即為水性 PU 添加多異氰酸酯交聯劑，當水乾燥後其 PU 與多異氰酸酯交聯劑的交聯反應。

多異氰酸酯的使用量一般被要求在 1~5% ，對分散液而言。多異氰酸酯能藉由與 PU 形成交聯反應而增加 PU 的分子量和交聯密度。其內部反應的情形是異氰酸酯會和 PU 末端 OH 基及 PU 鏈段上可反應的官能基發生反應。若有過剩的異氰酸酯也可以和已存在的胺酯和尿素官能基反應，而形成脲基甲酸酯(allophanate)，和二縮脲 (biuret) 官能基，此兩種也是 PU 鏈段上的一部分⁽¹³⁾。

在有水的環境下，水和異氰酸酯反應會形成一種不穩定的酸類

(Carbamic acid)，然後再進一步分解成二氧化碳和一級胺，之後一級胺就會很快的和過剩的異氰酸酯反應，形成對稱性的尿素⁽⁵⁴⁾。

為了達到最佳的交聯反應，異氰酸酯和水反應應該盡量減少，要達到這個目標我們可選擇與水反應比較反應慢的交聯劑，或是促使水快速蒸發，如此異氰酸酯在水中的時間較短，較不易水解。一般而言脂肪族就比芳香族的多元異氰酸酯更佔優勢，因為脂肪族的多元異氰酸酯與水反應較慢。當增加交聯劑的加入，可以提升系統的軟化點及剝離強度及抗水性⁽¹³⁾。

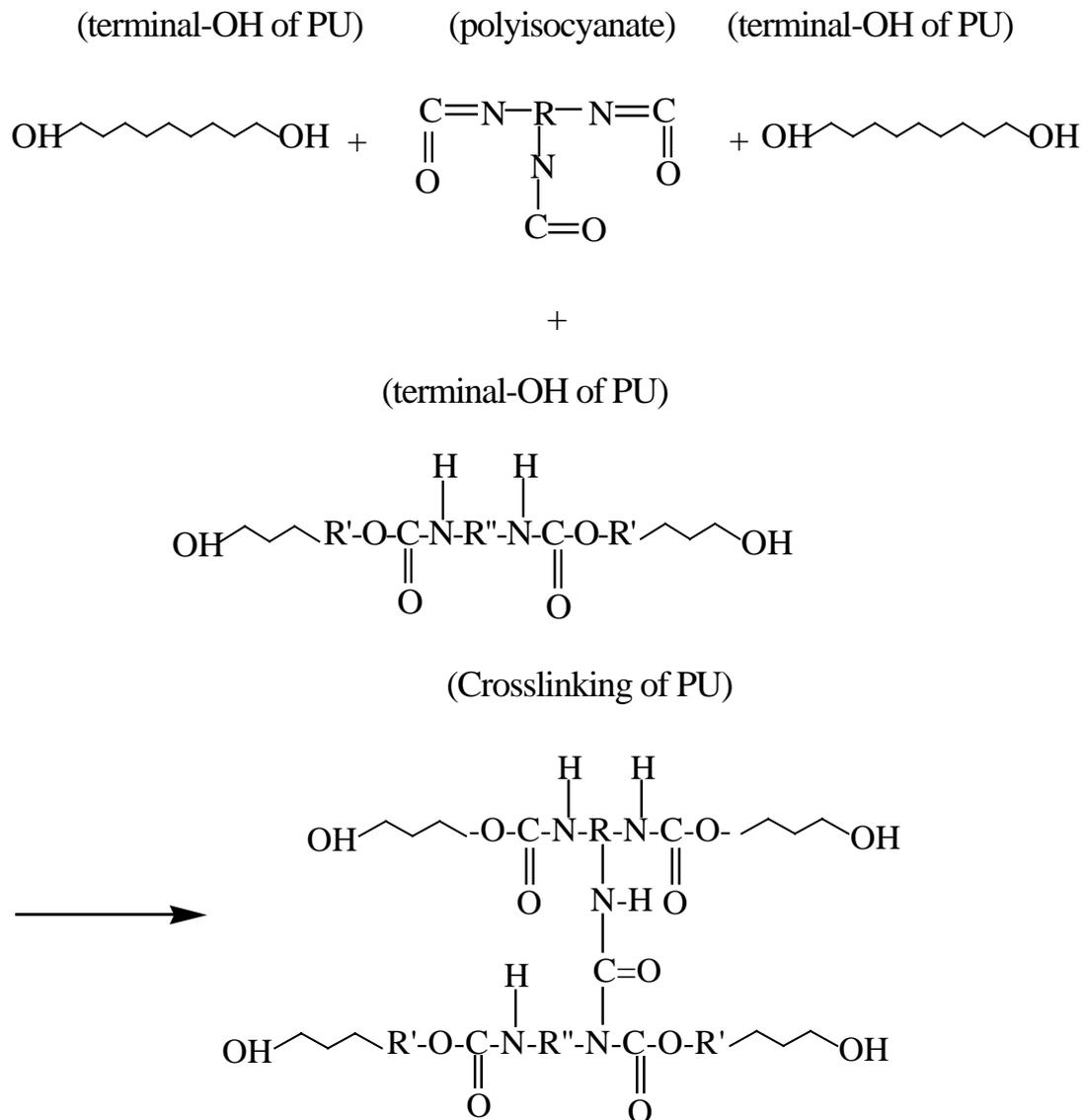


圖 2.5 水性 PU 添加多異氰酸酯交聯劑，其交聯劑與 PU 之間的交聯反應⁽¹³⁾

2.3.2 有水環境下 PU 與異氰酸酯的化學反應⁽⁵⁵⁾

水性聚氨酯黏著劑製備及固化過程中，其所發生的主要反應是異氰酸酯與活性氫化合物的反應，此外還有異氰酸酯的自聚反應及一些其他的交聯反應等。

1. 異氰酸酯與醇類化合物反應，生成氨基甲酸酯 (Urethane)



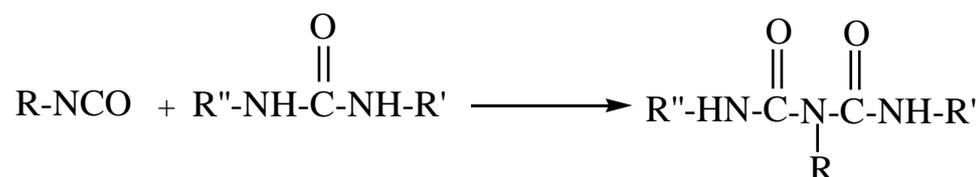
2. 異氰酸酯與水反應，生成一級胺和二氧化碳



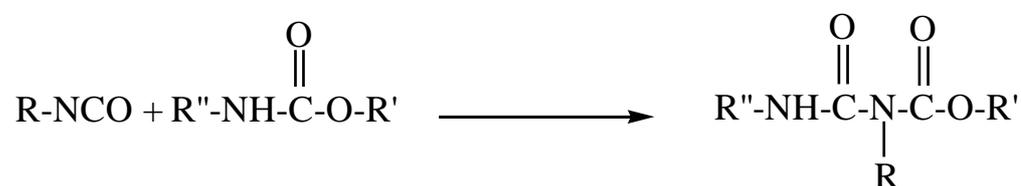
3. 異氰酸酯和胺基的反應，生成雙取代尿素 (Disubstituted urea)



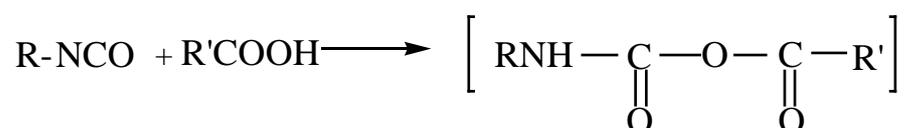
4. 異氰酸酯與尿素反應，生成雙縮二脲 (Biuret)

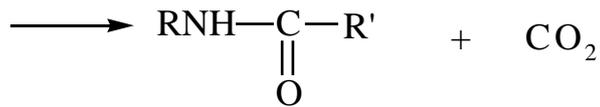


5. 異氰酸酯與氨基甲酸酯反應，生成脲基甲酸酯 (Allophanate)

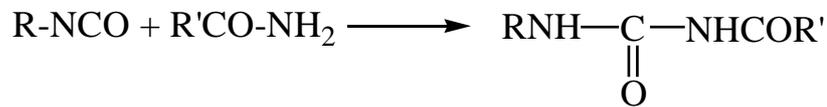


6. 異氰酸酯與羧酸反應，生成取代醯胺 (Substitued amide)

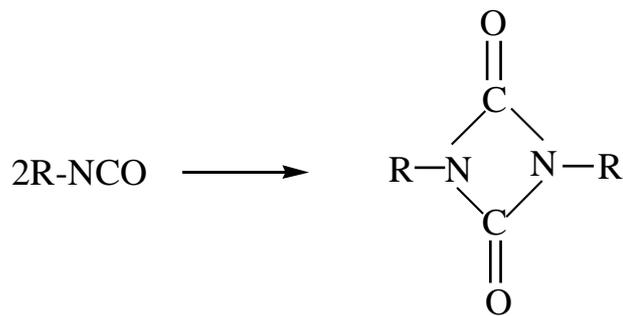




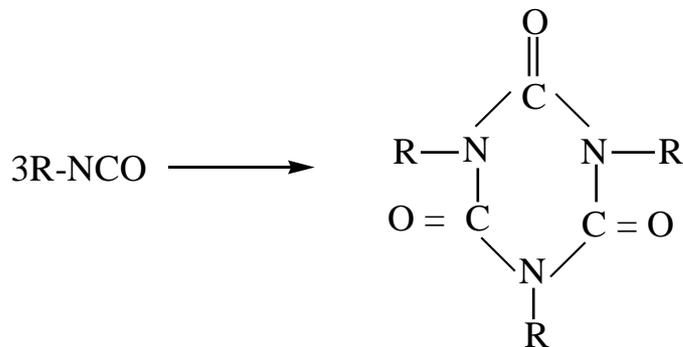
7. 異氰酸酯與醯胺反應，生成取代尿素 (Acylurea)



8. 異氰酸酯自聚合反應，生成的二聚體 (Dimerization)



9. 異氰酸酯自聚合反應，生成的三聚體 (Trimerization)

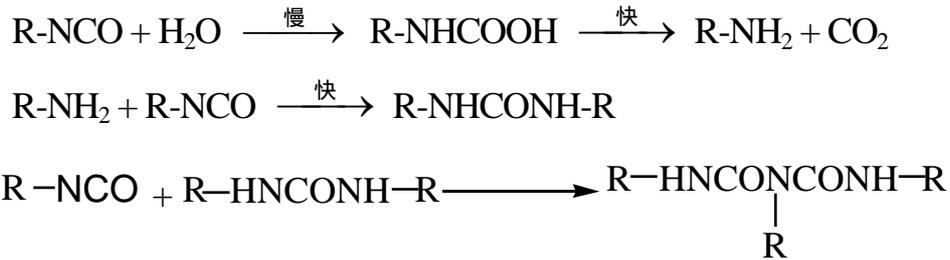


NCO 的相對反應性如下：脂肪族 NH_2 > 芳香族 NH_2 > 一級 OH > 水 > 二級 OH > 三級 OH > phenolic OH > COOH ^(20,52)。

2.3.3 多異氰酸酯的水解

Wurtz A. 認為⁽¹⁾，異氰酸酯與水反應首先生成不穩定的氨基甲酸，然後由氨基甲酸分解成二氧化碳和胺。若在過量的異氰酸酯存在下，由於異氰酸酯與胺基的反應比和水快，所以生成的胺會與異氰酸酯繼續反應生成尿素，反應過程表示如下，而其反應速率主要由溫度、濕度及催化劑所控制

(23,56-58) :



在PU黏著劑的應用中，主要是希望能盡量生成高分子量的PU，而盡量避免尿素的生成聚脲，因為尿素生成無法形成高分子量的PU⁽⁵⁹⁾。然而尿素基在PU高分子鏈中具有一些優點超過氨酯基團，如較好黏著性、較高的強度、較高的熱抵抗性。但是尿素與過剩的異氰酸酯反應速率是比聚氨酯快，因此即使在室溫下，尿素在黏著劑中的存在將會導致不想要的二縮脲分支的形成。此分支點的形成並不像多官能基的多元醇或多元異氰酸酯所造成的交聯網狀結構的熱穩度性穩定⁽⁵⁶⁾。同時生成的尿素多為低分子量，反而可能影響到他的黏著性。所以在此我們要盡量克服多異氰酸酯交聯劑的NCO基團與水的反應。

2.3.4 多異氰酸酯的改質

一般未改質的異氰酸酯，使用在雙成份的水性系統時，由於其本身鏈段呈現較為疏水性，所以將很難混入到水系統中，如此將造成相分離。為克服其分散性的問題，有人嘗試利用合成的方法去改變配方，將疏水性的多異氰酸酯作親水性的改質，讓異氰酸官能酯可容易分散在水性系統中。一些文獻提到親水性改質有分為離子型及非離子型⁽¹⁰⁾。

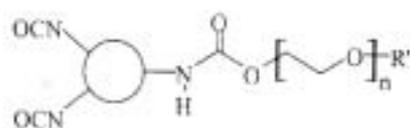
2.3.4.1 多異氰酸酯的親水性改質

1. 非離子型的改質

利用分子量高於120 (n=2) 低於1040 (n=24) 的聚醚一元醇和1,6-

己異氰酸酯(1,6-HDI)反應，可改質成可水分散的 HDI 三聚體的多異氰酸酯⁽⁶⁰⁾。或可使用聚酯/聚醚當作改質劑，去克服異氰酸酯最後薄膜的結晶和減少對水的敏感性。例如甲氧基乙醇 (monomethyl ether Polyethylene glycol) (n=7)，和 ϵ -己內酯 (ϵ -caprolactone) 反應得到一個利用聚酯/聚醚改質的 HDI 異氰酸酯⁽¹⁵⁾。

經改質的聚酯/聚醚類 HDI 異氰酸酯的結構式：



2. 離子型改質

陰離子型水分散的多異氰酸酯製備是藉由 HDI 與 mono-和 di-ester of Phosphoric acid 及 mono(nonylphenol) ester of Polyethylene glycol (n=9)混合物一起反應製得，已被使用在一個耐水的丙烯酸樹脂⁽⁶¹⁾。

陽離子型穩定水分散的多異氰酸酯已被製備，例如 IPDI (isophorone diisocyanate) 三聚體，可以用 ethoxylated 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane 和 N-hydroxyethylmorpholine 反應，然後用 dimethyl sulfate 去做烷基化，再用乳酸去中和即可製得⁽⁶²⁾。

離子型和非離子型合併當作多異氰酸酯分散於水的穩定劑也可製得，例如 HDI 和 2,2-DMPA (Dimethylol propionic acid) 及 butyl ether of a Polyethylene/Polypropylene glycol 和 NMM (N-methylmorpholine) 反應即可得到一個改質的多異氰酸酯，不會產生結晶，用在塗料上當交聯劑可得到不錯的性質^(60,63)。

但親水性改質只能使穩定其分散性，卻反而增加多異氰酸酯與水的反應性，所以為了彌補水解問題，於是又有文獻提出加入一些疏水性界面活性劑來作耐水解性的改質。

2.3.4.2 多異氰酸酯的親、疏水性的改質

一旦親水基量太少會造成穩定分散性不佳；而若過量又會引起異氰酸基易於跟水反應，造成水解問題。所以不僅要有穩定的分散性且要克服水解問題，減低異氰酸酯與水之間的反應，因此要再多加入一些疏水性的離子型界面活性劑，來改質異氰酸酯。如此混入非離子型的親水基及離子型的界面活性劑不僅改善分散性，並抑制水解的發生。

有學者提到可利用乙酸以氧基乙醇 (Polyethylene glycol monomethyl ether) 含有 5~50 個 ethylene oxide 的重複單位，當親水基去改質多異氰酸酯，經過親水性改質的多異氰酸酯便具有乳化效果，可穩定分散於水系統中。然而為了再改善跟著而來的水解問題，於是再添加 ammonium alkylbenzenesulfone 離子型的界面活性劑，使系統中的多異氰酸酯上的 NCO 基，可藉由雙層的保護，而改善水解問題。多異氰酸酯位於最內部，其周圍先包覆一層非離子型的親水基，即指雙層中的內層；接著親水基上再包覆上一層離子型的界面活性劑，即雙層的外層，則將使得多異氰酸酯具高乳化性，分散在水中形成 O/W 形式的分散液。由實驗結果知具有雙層保護的多異氰酸酯交聯劑其分散在水的 NCO 可維持較久的時間才反應完。如此經由雙層的包覆可保護住 NCO 基，抑制 NCO 跟外面的水反應，而可克服水解問題⁽¹¹⁾。

親水性成分的量若不足，將造成分散性不佳；而若量過多由於跟水的親合性佳，反而引起異氰酸酯跟水之間的反應。所以須在親水性與疏水性的界面活性劑含量中取得一個平衡⁽¹²⁾。如此系統中藉由親水性與疏水性界面活性劑的混合加入，使得多異氰酸酯可穩定的分散在水中及並且抑制異氰酸酯的水解效應。

但須注意如果只加入非離子型的親水基，因為多異氰酸酯跟水的界面之間只被一層包覆住，當水擠進多異氰酸酯中將會造成 NCO 跟水的反應，

所以只加一種非離子型親水性的界面活性劑通常不足以保護住 NCO；另一方面若只加入離子型疏水性的界面活性劑，將使得多異氰酸酯的水分散性差。疏水性成分的量若不足，將會使得異氰酸酯跟水反應，會縮短異氰酸酯分散在水中可使用的時間；但是過量將造成異氰酸酯分散的穩定性較低⁽¹¹⁾。

當親水性改質過的多異氰酸酯與 aminoalkyltrialkoxysilane 反應，能降低其模對水的敏感性。例如 HDI 與甲基醚的聚乙二醇（methyl ether of polyethylene glycol）和一個 diethyl maleate 與 3-aminopropyltrimethoxysilane 反應含氨基的 silane 一起反應製得⁽⁹⁾。

3M Science Research Center 發表，利用 sulfonated 二醇和及其他種類的二醇及二異氰酸酯聚合成端鏈為異氰酸酯的預聚合物，隨之在與 amino silane 衍生物一起反應，形成水性的 sulfo-urethane silanol 自身交聯聚合物，其交聯反應是自然發生的。隨著交聯密度的增加其張力強度有大的改善，其分散液具有優越的穩定性⁽⁶⁴⁾。

在我們的研究中，將討論添加界面活性劑至多異氰酸酯中，藉由界面活性劑的親水親油性質，將多異氰酸酯包覆起來，減少 NCO 官能基與水的反應，促使有足夠的 NCO 官能基能與 PU 產生交聯反應形成高分子量的網狀結構體，以提高其黏著強度及耐水、耐熱、機械性質等。

2.4 界面活性劑

當一種物質加入到某液體中，若能使降低其表面張力，我們說這種物質具有表面活性。具有表面活性的物質叫做界面活性劑。從結構上來看，所有的界面活性劑分子都是由極性的親水基和非極性的親油基兩部份組成。親水基使分子伸向水相，而親油基則使分子離開水相而伸向油相，因此界面活性劑是種兩極性分子。

2.4.1 界面活性劑的分類⁽⁶⁵⁾

按照界面活性劑分子中親水基團性質的不同可將界面活性劑分為四類，即陰離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、非離子型界面活性劑及兩性界面活性劑。如表 2.3 所示：

1. 陰離子型界面活性劑

陰離子型界面活性劑的親水基團為陰離子，即當陰離子界面活性劑溶於液體時，其連接疏水基的部分為陰離子。這種界面活性劑在鹼性介質中應用效果更好。

2. 陽離子型界面活性劑

陽離子型界面活性劑的親水基團為陽離子。這種界面活性劑在酸性介質中應用效果更好。

3. 非離子型界面活性劑

非離子型界面活性劑在水溶液中不會解離成離子，這種界面活性劑的效果與介質 PH 值無關。

4. 兩性界面活性劑

在兩性界面活性劑分子中同時含有酸性基團和鹼性基團，在酸性介質中可解離成陽離子，而在鹼性介質中可解離出成陰離子。故該界面活性劑在任何 PH 值下都有效。

5. 高分子界面活性劑

含有合成及天然的高分子界面活性劑。許多天然的高分子界面活性劑可直接或經過加工後用作乳液聚合的乳化劑或保護膠體。常見的有明膠、蛋清、甲基纖維素、阿拉伯膠等。

表 2.3 界面活性劑的類型⁽⁶⁶⁾

界面活性劑	陰離子型	$R-COOM$	碳酸鹽類
		$R-OSO_3M$	硫酸酯鹽
		$R-SO_3M$	磺酸鹽
		$R-OPO_3M$	磷酸酯鹽
	陽離子型	$R-NH_2 \cdot HCl$	第一級胺鹽
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N \cdot HCl \\ \\ H \end{array}$	第二級胺鹽
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N \cdot HCl \\ \\ CH_3 \end{array}$	第三級胺鹽
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+ CH_3 \cdot Cl^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	第四級胺鹽
	兩性離子型	$R-NHCH_2CH_2COOH$	氨基酸型兩性界面活性劑
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+ - CH_2COO^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	Betaine (甜菜鹼) 型兩性界面活性劑
	非離子型	$R-O-(CH_2CHO)_n H$	聚乙二醇型非離子界面活性劑
		$R-COOCH_2C \begin{array}{l} / CH_2OH \\ - CH_2OH \\ \backslash CH_2OH \end{array}$	多價醇型非離子界面活性劑

*M 為金屬。

2.4.2 界面活性劑的作用與特徵參數⁽⁶⁵⁾

1. 水性乳液聚合中界面活性劑的作用

- (a) 水中加入界面活性劑後，其表面張力會明顯下降。
- (b) 油性物質和水間的界面張力大，若在水中加入少量的界面活性劑，則降低界面張力。
- (c) 乳液中的有機化合物和水不互溶，單靠攪拌不能形成穩定的分散體系。當有界面活性劑存在時，在攪拌作用下，有機物形成許多珠滴。珠滴的表面上吸附上層界面活性劑，由於在珠滴之間存著靜電排斥力，故小珠滴之間難撞成大珠滴，於是形成穩定的乳狀液體系，此即為乳化作用。
- (d) 在合成聚合中，乳膠粒之所以能穩定分散介質中而不產生凝膠，就是因為界面活性劑具有分散的效用。
- (e) 當水中加入界面活性劑後，降低了表面張力，和純水相比界面活性劑擴大表面積，故容易起泡沫。
- (f) 在界面活性劑溶液和有機化合物的混合物中，部分有機物按照它在水中的溶解度，以單分子分散狀態溶於水中，形成真溶液。另外還將有更多的有機分子增溶在微胞內 (micelle)，這是由於有機分子與微胞中心疏水部分相似相容所造成的。界面活性劑的濃度越大，所形成的微胞就越多，增溶作用越顯著。

2. 臨界微胞濃度 (CMC 值)

界面活性劑濃度很低時，界面活性劑呈分子分散狀態真正溶解在水中，當界面活性劑到達某一定濃度時，大約 50~200 個界面活性劑自己形成一個球狀、層狀或棒狀的聚集體，他們的親油基團彼此靠在一起，而親水基團向外伸向水相，這樣的聚集體叫做微胞。能夠形成微胞的較低界面活性劑濃度叫做臨界微胞濃度 (Critical Micelle Concentration)，簡稱 CMC 值。界面活性劑濃度在 CMC 值以下時，溶液的表面張力與界面張力變化均隨

界面活性劑的濃度增加而迅速降低；當界面活性劑達到 CMC 值後，隨著界面活性劑的濃度增加而變化甚微。溶液的其他性質如滲透壓、電導度、蒸氣壓、冰點下降、黏度、密度、光散射性質以及顏色的變化等等，在 CMC 值處也均會出現明顯的轉折。一般而言，離子型界面活性劑的 CMC 值均在 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \sim 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；而非離子型界面活性劑則在 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下⁽⁶⁷⁾。

3. 微胞的形狀、大小和荷電分率

濃度大於 CMC 值的界面活性劑水溶液中，界面活性劑分子所形成的微胞可以是球形的，也可以是棒狀的或層狀的等。微胞的形狀取決於界面活性劑的種類、濃度、溫度以及有無共存物質等條件。微胞大小通常用聚集數來表示，聚集數即平均每個微胞中的界面活性劑離子或分子數。對於離子型界面活性劑來說，在微胞上所帶的電荷小於聚集數中每個界面活性劑離子所帶的電荷數的乘積。這是由於溶液中所帶的反號離子被微胞部分吸附，因而微胞中的部分電荷將被所吸附的反號離子中和。衍生出電荷分率的概念，電荷分率即微胞的有效電荷在微胞上界面活性劑離子的帶電總合中所佔的分數。

4. HLB 值⁽⁶⁵⁾

Griffin 提出的界面活性劑的親油親水平均值 (Hydrophilelipophile Balance)，是一個用來衡量界面活性劑分子中的親水部分和親油部分對其性質所做貢獻大小的物理量。每種界面活性劑都有其特定的 HLB 值，一般的界面活性劑值落在 1~40 之間。HLB 值越低，表示其親油性越大，HLB 值越高表示親水性越大。

5. 一個界面活性劑分子在乳膠粒上的覆蓋面積

一個界面活性劑分子在乳膠粒表面上的覆蓋面積(A_s)，是進行乳液聚合機理與動力學研究的重要參數，同時也是衡量在乳液聚合中界面活性劑

效率的重要技術指標。一般來說，對於離子型界面活性劑而言，界面活性劑的 A_s 越大，則乳膠粒表面上電荷密度越小，聚合物乳液傾向於不穩定；而對於非離子型界面活性劑來說，界面活性劑的 A_s 越大，表示界面活性劑分子體積越大，水合作用及空間位阻越大，則使乳液傾向於穩度。當乳膠粒極性小時（圖 2.6 (a)），和界面活性劑的疏水基親和力大，其疏水基將與乳膠粒有效的結合，致使界面活性劑分子直立於乳膠粒表面層，在乳膠粒表面上的投影面積最小，故其 A_s 最小；對於中等級性的乳膠粒來說（圖 2.6 (b)），和界面活性劑疏水基親合力較小，界面活性劑分子將傾斜地結合在乳膠粒表面層，因其在乳膠粒表面上的投影面積較大，故其 A_s 較大；而對於極性大的乳膠粒來說（圖 2.6 (c)），界面活性劑疏水基和乳膠粒親和力小，界面活性劑分子將平躺在乳膠粒表面上，因此在乳膠粒的表面上的投影面積最大，故其 A_s 也最大。

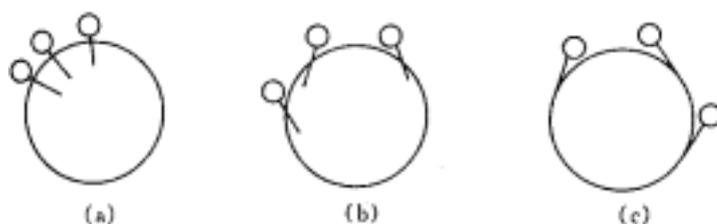


圖 2.6 乳化劑分子在乳膠粒表面上所處的狀態

2.4.3 界面活性劑的選擇

1. 先選擇用離子型的界面活性劑⁽⁶⁵⁾

離子型和非離子型界面活性劑均可供選擇時，應優先考慮選用離子型界面活性劑，一方面是由於界面活性劑帶電，同時還會產生一定程度的水合作用，在乳膠粒間靜電斥力和水合層的空間位阻的雙重作用之下，可使聚合物乳液更加穩定；另一方面離子型界面活性劑通常較非離子型分子量

小的多，加入質量相同的界面活性劑時，離子型界面活性劑所產生的微胞數目較多，會生成較多的乳膠粒，聚合反應速率大，且所得到的聚合物分子量高。

2. 離子型和非離子型複合使用⁽⁶⁵⁾

非離子型界面活性劑和離子型界面活性劑複合使用時，兩者性能互補，常常可以得到更好的穩定效果。在單純選用離子型界面活性劑時，由於乳膠粒表面帶上一層相同的電荷，乳膠粒表面界面活性劑離子之間會產生巨大的靜電斥力，在乳膠粒表面上會產生巨大的靜電張力，使得界面活性劑分子和乳膠粒的間的結合度下降，影響到乳液穩定性。

但是非離子型和離子型複合使用時，兩類界面活性劑交替的吸附在乳膠粒表面上，在離子型界面活性劑分子間插（insert）入非離子型界面活性劑分子，如此拉大乳膠粒表面上界面活性劑離子之間的距離，並且非離子型界面活性劑的靜電屏蔽作用，大大降低乳膠粒表面上的靜電張力，增大界面活性劑在乳膠粒上的吸附程度，可提高聚合物乳液的穩定。

離子型界面活性劑使乳液安定是靠靜電斥力，而非離子型界面活性劑主要是靠水合，兩種複合使用，使乳膠粒間有很大的靜電斥力及乳膠粒表面上形成很厚的水合層，如此由於界面活性劑的協同效應，促使乳液具有很大的穩定性。

2.4.4 乳液穩定性

水性 PU 的首要性能是在乳液的穩定性，即要求在一定時間內不發生沉澱變質，室溫下可存放一年以上。相關研究一般認為乳液的穩定性與膠粒微粒表面的電雙層的 Zeta Potential 的高低有關，Zeta Potential 越高，微粒間斥力大則不易聚集，乳液愈穩定。Zeta 電位的高低又取決於親水基團的含量、酸鹼程度和電離度等因素。一些研究發現，乳液中離子基團的濃

度增高會增加乳液的穩定性，但卻降低其耐水性，因此乳液的耐水及穩定性的協調是非常重要的⁽⁶⁸⁾。

2.4.4.1、影響聚合物乳液穩定的因素⁽⁶⁵⁾

1. 電解質的影響

乳液聚合物的穩定性與電解質濃度有密切的關係。當介質中電解質濃度大時，異性離子向乳膠粒表面擴散的機率就大，則在吸附層中的異性離子增多。由於電中和的結果使得 Zeta 電位下降，其總電位也下降，因此降低了乳液的穩定性。

2. 界面活性劑和保護膠體的影響

乳液表面所帶電荷與加入界面活性劑後，出現不同的吸附方式，對乳液起不同的穩定作用；然而接枝或吸附在乳膠粒表面上的水溶性大分子鏈，也對乳液起穩定作用。

(1) 加入與表面同號電荷的界面活性劑

加入與乳液表面同號的電荷，則親油基吸附在乳膠粒表面，親水基伸向介質，如此乳膠表面的電荷密度增加，提高了系統的穩定性。

(2) 加入與表面異號電荷的界面活性劑

乳膠粒表面若帶負電，則加入陽離子型的界面活性劑。如此被吸附時，陽離子所帶的正電荷先跟膠粒表面所帶的負電中和，此時乳膠粒為電中性，其穩定性下降，之後進一步吸附的界面活性劑，親油端將朝向乳液表面，陽離子末端朝向水相，乳膠粒表面帶上正電荷，其穩定性重新又提高。

(3) 加入非離子型界面活性劑

在乳液聚合中加入如聚氧乙烯的非離子型界面活性劑，乳膠粒從水相中將這種界面活性劑吸附在其表面上，形成單分子層，烷基朝向膠粒，聚乙二醇端伸向水相。聚乙二醇溶劑化的結果，膠粒表面形成一層很厚的水合層，

如此當乳膠粒相互接近而產生凝聚時會因為空間障礙，使得系統得以穩定。

(4) 水溶性大分子鏈在膠粒表面上的吸附和接枝

一些電解質如聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸的共聚物等，這些聚合物在高 PH 值下均為多離子大分子鏈，乳膠粒將這些大分子鏈吸附在其表面上，形成一層多離子大分子鏈層的外殼，使系統穩定。

3. 機械作用的影響

乳液聚合過程中的機械攪拌以及在乳液的存放、運輸過程中遇到的攪拌、混合處理等，這將使聚合物受到各種形式的剪切作用，此使得乳膠粒得到相當大的能量，這個能量超過聚結活化能時，將使乳膠失去穩定性而發生凝集。

4. 凍結和融化影響

聚合物乳液愈到低溫條件時會發生凍結，凍結和消融會影響乳液的穩定性。凍結的乳膠消融之後，輕則造成乳液黏度升高，重則造成乳液的凝集。凍結之所以影響乳液安定性是因為水結冰要發生膨脹，對聚集冰晶之前的乳膠粒產生巨大的壓力，迫使其相互接近，甚至越過凝聚能而造成凝聚。為了防止凍結，可加入甲醇、乙二醇、甘油等防凍劑。

5. 長期存放影響

聚合物乳液在長期放置過程中由於布朗運動會發生乳膠粒之間的碰撞而導致凝聚。無論乳液有多麼高的穩定性，在長期放置過程中終將不可避免的形成不可逆地聚集體而遭破乳。實際證明，乳液存放的穩定性與乳膠粒的大小，系統黏度、環境條件等因素有關。

2.5 黏著理論

黏著是當兩個表面彼此緊密接觸之後，分子間產生相互作用，達到一定程度而變成黏接鍵，黏接鍵可能是次價鍵結或主價鍵結，最後達到熱力學平衡狀態。在整個黏著過程中，關鍵作用是潤濕、擴散和形成黏接鍵。

2.5.1 潤濕作用⁽⁶⁹⁾

潤濕本質上是由液體分子與固體分子之間的相互作用力（黏附力）大於或小於液體分子本身相互作用力（內聚力）而決定的。液體與固體分子之間相互作用力大於液體本身分子相互作用力，則發生潤濕。潤濕是接著必備條件，當黏著劑塗在被著體表面上應具有較好的流動性，而且其表面張力應小於被黏物的表面張力，才有接著的效果。

判斷濕潤性可用接觸角來衡量，以 Young's 方程式來表示：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \quad (1)$$

式中 Θ ：接觸角，也稱為潤濕角

γ_{SV} ：固汽界面張力

γ_{SL} ：固液界面張力

γ_{LV} ：液汽界面張力。

此式應處於熱力學平衡狀態才有意義。而以接觸角來判斷潤濕，習慣上將液體在液體表面的接觸角 $\Theta = 90^\circ$ 定為潤濕與否的分界點。 $\Theta > 90^\circ$ 為不潤濕， $\Theta < 90^\circ$ 為潤濕，接觸角 Θ 越小，潤濕性越好。

1986 年 Dupre 提出黏著功的方程式來判斷潤濕

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

式中 W_a 為黏著功，一般 W_a 值越大，黏著力也越大，潤濕性越好。

然而 γ_{SV} 、 γ_{LV} 兩種表面張力測試麻煩，將 (1) 帶入 (2) 中得：

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \Theta)$$

此式稱為 Young-Dupre 方程式， Θ 值越小， W_a 越大。當 $\Theta = 0$ 時， $\cos \Theta = 1$ ， $W_a = 2\gamma_{LV}$ 。在液體內部不存在界面張力， $\gamma_{SL} = 0$ ，因此 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ ，所以 W_a 與液體內聚能 W_c 相等，即 $W_a = W_c = 2\gamma_{LV}$ ，這表示液體恰好完全潤濕表面。即 $\Theta = 0$ 的表面張力 γ_{LV} 可用來表示被潤濕的固體臨界面表面張力。

2.5.2 黏著機制

根據美國標準試驗法(ASTM)的說明，所謂黏著劑 (adhesive) 乃是「一種物質，能利用其對種種材料表面之附著力量，而使相同或不同的材料結合在一起。」但究竟存在哪些力量使其能承受應力而仍能結合在一起，經過幾十年的研究和發展，許多學者從不同的角度，也提出許多有價值的理論，雖然這些理論尚有爭議，還沒有公認的統一理論，但在解釋黏著現象方面，均各有可取的觀點，而其黏著理論主要如下⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾：

1. 機械性交互鎖扣理論 (mechanical interlocking theory)

這是一種最早最直接可觀察到的黏著理論。認為黏著劑與被接著體 (adherend) 因不規則的表面及孔隙結構，有利於黏著劑的填入，因而造成機械結合，硬化後黏著劑就像錨一樣緊扣住被接著體而具有彈性鎖緊之作用力。機械鎖扣的應用很普遍，多孔物質如紙、皮革、紡織品的黏著就是實際的例子。一般認為黏著強度隨表面的粗糙度的增加而增加，這是因為粗糙度增加其表面積，也可能增加機械鎖扣點，而且同時除去表面弱邊界層。所以機械鎖扣還包含一定的物理吸附或化學鍵的作用。

2. 吸附理論

此理論是最被廣泛接受的理論，認為黏著吸引力是來自黏著劑和被黏著體界面上原子之間的吸引力，其中包括物理吸附和化學吸附。DeBruyne 很早就認為，分子間界面黏著力與分子體內內聚力都是由二級吸引力，包

括凡得瓦爾力和氫鍵所構成，此即為物理吸附。Mc Laren⁽⁷¹⁾認為此間的吸附機構是以兩階段進行吸附，第一階段是聚合物在固體表面擴散移動的階段；第二階段是分子間距離在某範圍（5Å以內），有凡得瓦爾力或氫鍵作用，產生吸附平衡。

3. 擴散理論

此理論認為黏著吸引力是黏著劑分子和被黏著體在界面間的糾纏所致。若將兩個在玻璃轉移溫度 T_g 以上的相同聚合物緊密接觸，則聚合物內的長鏈分子或鏈段會相互擴散而形成自黏合。如將溶劑型黏著劑塗於有一定程度溶解的被黏著體表面，兩者分子會發生相互擴散，最終形成黏合接著。相互擴散和兩者的性質有關，如兩者的相容性好及溶解度參數相近，將有利於相互擴散。

Voyutskii⁽⁷¹⁾對擴散理論總結了以下幾各規律：

- (a)在有擴散黏著接觸中，黏著強度隨接觸時間的增加、黏著溫度的升高、黏著壓力的加大和膠層厚度的減少，則接著強度增加。
- (b)接著劑的分子量過高，高分子鏈的捲曲、纏結趨勢會使活動受限制，這不利濕潤和擴散。不同材料分子結構與性能上的差異，對濕潤和擴散的影響程度也不同。
- (c)分子鏈的柔韌性增加、側鏈基減少、交聯度減少，將有利於分子擴散則黏著強度亦有增加。

4. 化學鍵理論

吸附理論是根據 Lifshitz-Van der Waals 相互作用及酸鹼相互作用所建立的。前者屬於物理吸附，只能生成二級鍵結；後者產生電子交換的相互作用，是生成共價鍵的化學吸附。後者的分子和原子的相互作用能量要比二級鍵結能量大的多。

只靠物理吸附形成的黏合強度並不很高，因為二級鍵結的能量太低，

總合起來也不會超過 120kJ/mol。如果在界面上的交互作用能形成化學鍵，則有可能生成一定強力的黏合接著。並且防止分子間的滑動和界面缺陷形成的裂紋擴展也很有效。化學理論是從吸附理論脫胎出來的，其化學吸附乃指存在於黏著劑和被著體間之化學鍵結主要為共價鍵，典型的例子如環氧樹脂與氨基材料間的作用或異氰酸鹽（isocyanate）樹脂與金屬、木材表面氫氧基或橡膠的雙鍵間之作用。

5. 靜電理論

Deryagin⁽⁷¹⁾ 首先提倡接著力源自界面荷電層間的靜電引力，接著劑—被接著物兩者界面接觸形成電雙層，黏著強度的大小取決於該層的荷電量和電位差。吸附說無法說明剝離力的剝離速度依存性，靜電理論認為低速剝離時，電荷對應速度而洩漏，高速時無時間洩漏（leak）保有電荷，接著力大。但是後來有人檢討剝離時的帶電現象，發現實際的剝離能要比電雙層中貯存的靜電能要大的多，這足以證明電雙層的黏著貢獻，只是構成總黏合強度的微小部分。

2.5.3 水性 PU 黏著劑的物性^(7,55,70)

1. 初期黏著力（Initial tack）

已塗佈黏著劑的基材經過乾燥並貼合加壓後，所立即產生之接著力，稱之為初期接著力。初期接著力強的黏著劑可具有較佳的操作性，貼合時較精準不易移位，且再貼合後較短時間內便可進行後續組合工程。初期黏著力的高低與黏著劑和被黏著體兩者的表面能、黏著劑的流動性、被著體表面的粗糙性有關。通常黏著劑具備有低表面能，則當它與被著體接觸時，必須具有較小的接觸角，容易潤濕在被著體表面。

2. 凝集力（Cohesion）

凝集力是指黏著劑本生凝集的力量，由分子間引力、交聯、分子之糾

纏以及分子量等因素所組合而成的。通常黏著劑必須具有彈性凝集力 (Elastic cohesion)，使得它在接受外界施以剪切力 (Shear force) 時，能有抵抗蠕變 (Creep) 的能力，此種抵抗力量即為剪切強度 (Shear strength)。剪切強度受到下列性質影響：

(a)化學交聯：分子量越大造成凝集力越大，因此提高分子量可以增加黏著劑的剪切強度。如添加交聯劑以產生化學交聯反應，以增加其分子量。但是交聯密度太高則會因為過度交聯而使黏性及黏著力下降。

(b)物理交聯：黏著劑若為線性、長鏈且柔軟時，其容易形成分子量鏈間的相互糾纏，以增加其物理交聯。此種現象在解糾纏程序中，會提供應力緩和和作用，而提高剪切強度。

(c)提高 Tg 點：過度交聯和 Tg 點過高，會造成硬化，雖然具有良好的凝集力，但是黏著力和初期黏著力會差。

3.黏著力 (adhesion)

黏著劑塗佈在基材後，經過乾燥並加壓貼合至適當的時間後，兩基材之間所形成的接著力即謂之。黏著力又稱剝離力，其力的量度即為剝離強度。剝離強度除了與黏著劑的黏著力有關外，尚受到黏著劑的黏彈性、基材的軟硬度、剝離速度、溫度及被著體表面能量等因素之影響。剝離過程中，能提供高度變形而消耗較多能量者，其剝離強度就越強。

除了以上三個物性，黏著劑在塗佈於被黏著體上時，投錨力有很大的影響，投錨力為黏著劑與被黏著體間相互作用之力。圖 2.7 為黏著劑黏貼在被著體上的強度構造圖。上述諸力的大小順序應有如下之關係：

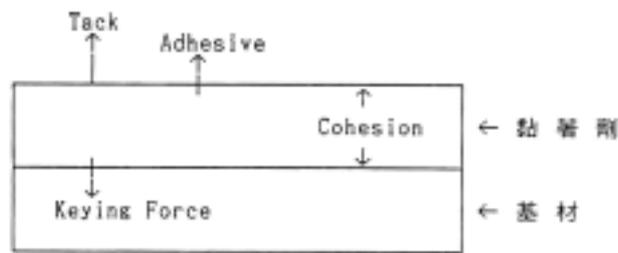


圖 2.7 黏著劑塗佈在被黏著體上（基材）之作用力
 投錨力（Keying force） > 凝集力 > 黏著力 > 初期黏著力

2.5.4 黏著測試方法^(1,70,72)

黏著接頭的強度受被黏物和黏著劑的力學性能、殘留內應力、界面實際接觸的程度、接頭的幾合形狀等因素影響。在設計上主要考慮到接頭的使用壽命和降低強的內應力。其黏接接頭所受的應力可分為 5 種，如圖 2.8 所示。而在黏著的測試方法中，常見有剪切及剝離的兩種不同測試方法。

在剪切強度的測試中，黏著劑的剪切強度是指規定條件下製備的標準黏接物試樣，在一定試驗條件下，對基材施加平行於膠層的作用力，使黏接面產生剪切破壞時，單位黏接面積所能承受的最大平均剪切力。而根據接面的受力方式，有拉伸剪切、壓縮剪切、彎曲剪切等。按黏接試片的結構有單搭接、雙搭接等，一般以單搭接拉伸剪切黏接強度最為常用，且適用於硬質材料基材。一般用金屬，因為金屬硬度大，拉伸時不易變形，ASTM-D-1002 即為金屬-金屬黏著劑剪切強度之試驗法，如圖 2.9 即為剪切的試驗試片所示。

在剝離強度的測試中，是用於測量黏接接頭承受線受力的能力，剝離強度是單位黏接面積所承受的最大破壞負荷。膠黏劑的剝離強度測試適合於柔性黏接接頭，在聚胺酯膠著劑具有廣範圍的軟硬度，在剝離測試中適合於軟質材料的黏接，剝離強度是評價黏著劑黏接性能的重要手段，測試

柔性基材與另一柔性基材或剛性基材黏接面剝離時，單位試樣寬度所受的力。剝離強度的測試方法有 180°剝離力、90°剝離力、T 型剝離力、圓柱型剝離力 (Drum Peel)，如圖 2.10 所示。

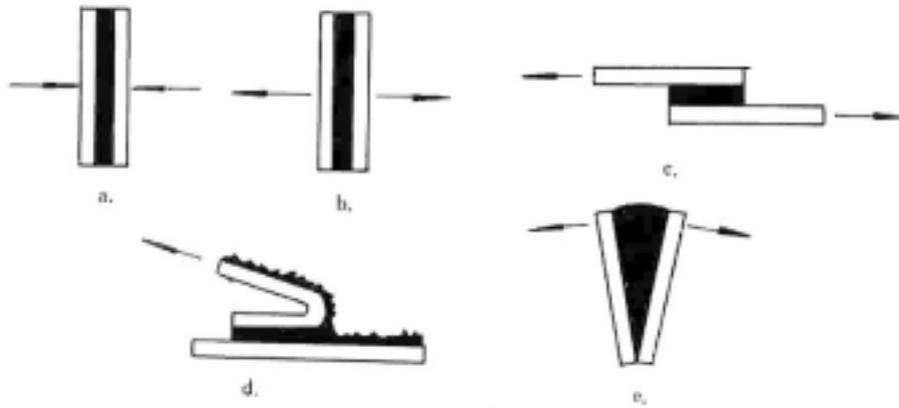


圖 2.8 黏接接頭受應力的類型⁽⁶⁹⁾

(a)壓縮；(b)拉伸；(c)剪切；(d)剝離；(e)劈裂

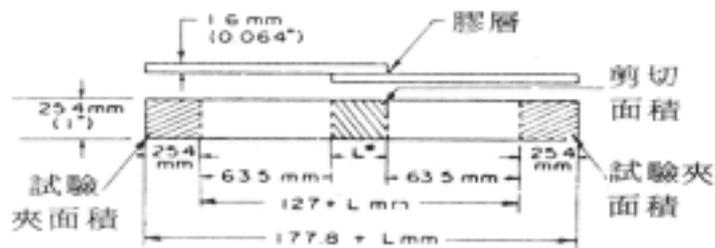


圖 2.9 ASTM-1002 重疊剪切的試驗試片⁽¹⁾

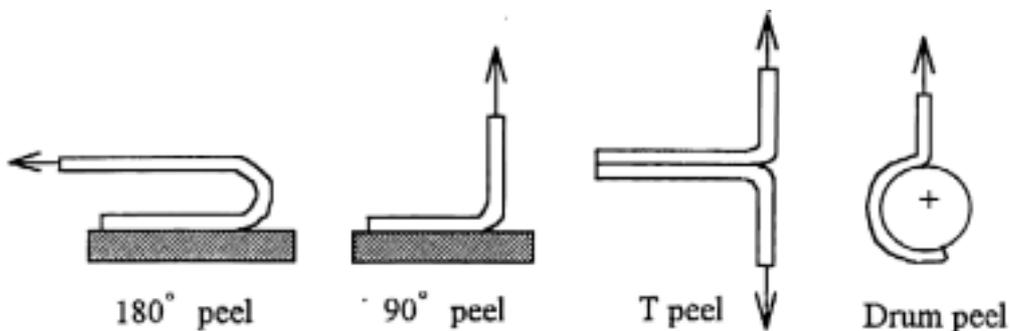


圖 2.10 各種剝離角度之黏著力測量方法圖^(55,70)

2.5.5 被黏體表面處理

金屬、金屬氧化物或無機材料，雖然表面能高一些，但也存在表面粗糙度、結晶結構、表面的氧化和污染等問題。掌握被黏物表面的實際情況和採取適當的表面處理，提高可黏性，已成為黏接成敗的重要因素之一。表面處理可能取得的效果，可見表 2.4 所示⁽⁶⁹⁾。

表 2.4 表面處理的效果⁽⁶⁹⁾

表面處理方法	對表面可能產生的效果
力學方法	1. 消除弱邊界層（塑料、金屬及其氧化物） 2. 增加表面粗糙度（塑料、金屬及其氧化物）
物理方法	1. 改變表面結構及極性（塑料） 2. 改變表面能，提高潤濕性（塑料）
溶劑侵蝕	1. 消除弱邊界層（塑料、金屬） 2. 增加表面粗糙度（塑料）
化學方法	1. 消除弱邊界層（塑料、金屬） 2. 增加（或降低）表面粗糙度（塑料、金屬） 3. 改變潤濕速率和潤濕度（塑料、金屬）

2.5.6 黏著強度⁽⁶⁹⁾

根據測定黏著接頭試片的斷裂強度來判斷黏著強度，黏著接頭的破壞，依其破壞的位置 Kaelble 及 Crocker⁽⁷³⁾ 認為，可分為三種黏著破壞（adhesion failure），即界面破壞、混合破壞及凝集破壞（cohesion failure）。然而當混合破壞時其剝離強度最大。

如圖 2.11 所示， $W_a > W_c$ 為內聚破壞，這又分為兩種破壞情況，一是被黏物內聚破壞，這說明黏著劑的強度性能已滿足要求；黏著劑層發生破壞，說明黏著劑的黏著性能已滿足要求，但黏著劑本身的強度還不夠。 $W_a < W_c$ 為界面破壞，說明黏著界面強度低，黏著劑不能滿足要求，應更

換黏著性更好的黏著劑，或者對被黏物表面進行更好的處理。 $W_a \approx W_c$ 為混合破壞，說明黏著界面、膠層以及被黏物三者同時發生破壞，反映三者的強度相當，出現這種破壞的強度，一般都比較高，是較為理想情況。

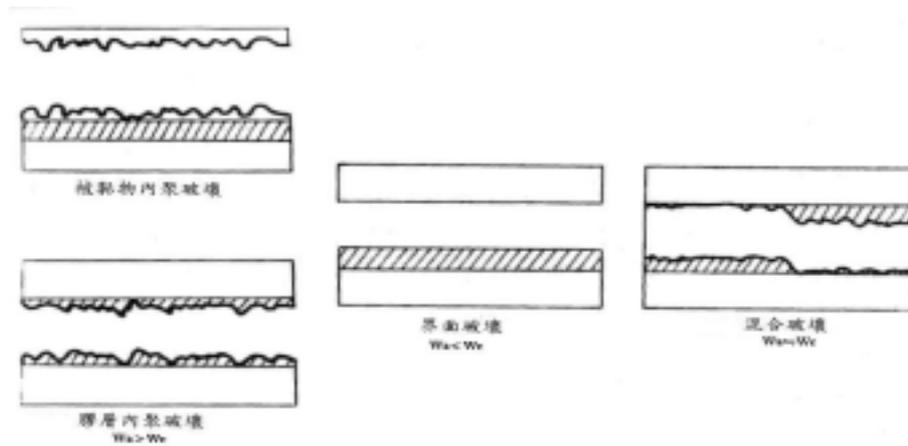


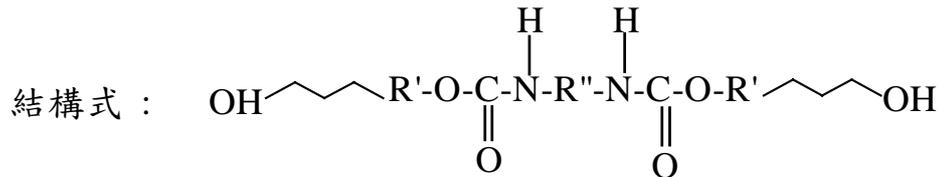
圖 2.11 黏著接頭的破壞類型⁽⁶⁹⁾

第三章 實驗部分

3.1 實驗材料和藥品

1. 水性 PU

商品名: Dispercoll (U54)，供應商：Bayer 公司

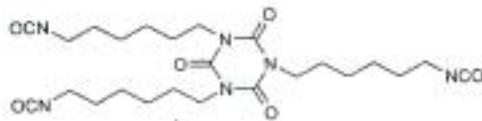


根據產品說明中描述為一個陰離子型高分子量的水性 PU 分散液，末端基為 OH 基，線性的高分子，分子量約 20 萬，不含有機溶劑，其 PU 的固含量為 49~51%，活化溫度為約 50°C，PH 值為 7。

2. 水分散型多異氰酸酯

商品名：Desmodur (DA-L)，供應商：Bayer 公司

結構式：



根據產品說明中描述為 Hexamethylene Diisocyanate(HDI)所聚合而成的無溶劑水分散型的脂肪族多異氰酸酯。Weight of NCO% 範圍為 19~21%，23°C 下的黏度為 3000~4000mPa.s，分子量約為 3000。

3. SDS (Sodium dodecyl sulfate)

供應商：TCI 公司，分子式：C₁₂H₂₅OSO₃Na，分子量：288.37

陰離子型的乳化劑，CMC = 8.6×10⁻³ mole/L，HLB=40

4. NP50 (nonylphenol-50 moles ethylene oxide adduct)

供應商：Dow 公司，非離子型長鏈的界面活性劑

化學式: C_9H_{19}  $O-(CH_2CH_2-O)_{50}OH$

5. 丙酮 (acetone)

供應商: TEDIA 公司, HPLC 級。

6. 硫酸

供應商: ACS 公司, 純度 95~98%。

7. HCl (Hydrochloric)

供應商: Scharlau 公司, 濃度 1 N。

8. 甲苯 (Toluene)

供應商: TEDIA 公司, HPLC 級。

9. 正-二丁基胺 (Dibutylamine), 簡稱 DBA

供應商: TEDIA 公司, 純度為 99.5%。

10. 異丙醇 (Isopropyl Alcohol)

供應商: TEDIA 公司, HPLC 級。

3.2 實驗儀器設備

1. 均質機

廠牌: JANKE & KUNKEL, 型號 ULTRA-TURRAX T25, 使用轉速 8000rpm。

2. 自動滴定及 PH meter

a. 電極: 廠牌—METTLER TOLEDO, 型號—In Lab, 適用的溫度範圍為 0 ~100°C。

b. 主機: 廠牌—RADIOMETER COPENHAGEN, 型號—ABO901 AUTOBURETTE。

c. 處理器: 廠牌—RADIOMETER COPENHAGEN, 型號—TIM800 Titration

Manage。

3.傅立葉紅外線光譜分析儀(FT-IR)

廠牌：Bio-RAD，型號 FTS-40 分析軟體：Bio-RAD Win-IR v.4.14，偵測器：DTGS，配件：DRIFT。

4.熱差掃描分析儀 (DSC)

廠牌：Perkin-Elmer，型號 Pyris.1.DSC.7。

5.熱重分析儀(TGA)

廠牌：Du Pont，型號：951

6.微粒徑分析儀 (PCs)

廠牌：Malvern Instrument，型號 1000Hsa，儀器具有測量 Zeta potential 與 particle size 兩種功能。

7.DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)

廠牌：PerkinElmer，型號：DMA 7e，夾具：3-Point Bending(跨距 5mm，不鏽鋼)。

8.拉伸測試儀

廠牌：高鐵精機，型號：GT-70101A₂-PC

9.Instron 萬能試驗機

廠牌：Instron，型號：4467

10.掃描式電子顯微鏡 (SEM)

廠牌：Topcon，型號 ABT-150，由中興大學植病系國科會貴儀中心提供。

11.熱壓成型機

廠牌：STESTING MACHINES CO,LTD

3.3 實驗方法

3.3.1 NCO% 值的滴定分析

1. 將 sample (配方如表 3.1 所示) 置入燒杯內攪拌均勻。
2. 將置入燒杯內攪拌均勻的 sample, 分別置入 80°C、65°C 及 45°C 下的烘箱內反應。
3. 80°C 下每隔 10min 取出一杯 sample 滴定之; 65°C 下每隔 15min 取出一杯 sample 滴定之; 45°C 下每隔 1 小時取出一杯 sample 滴定之。
4. 滴定方法⁽¹⁶⁾

a、空白滴定(Blank Test)

- (1) 取濃度為 1N 的 DBA 溶液 (DBA 與甲苯所配置濃度為 1N 的 DBA 溶液) 10 ml 於 100ml 的燒杯中。
- (2) 加入 20 ml 的丙酮
- (3) 再加入 40 ml 的異丙醇, 用磁石攪拌均勻。
- (4) 用 1 N HCl 滴定至 PH 值達 7, 即表示達滴定終點。精確紀錄 HCl 溶液用量為 V_1 ml。

b、含異氰酸基(NCO)之 sample 測定:

- (1) 將 sample 從烘箱內取出, 加入 10ml 的 DBA。其餘後續步驟如同空白滴定。當 PH 達 7 時, 所使用的 HCl 溶液用量為 V_2 ml。

c、結果計算

反應後實際的異氰酸基(NCO)含量

$$\text{NCO}\% = 42 \times N \times \{ (V_1 - V_2) / 1000 \times W \} \times 100\%$$

N: HCl 之當量濃度

W: sample 重量

表 3.1 水解反應試驗的 sample 配方及反應條件

No	配方用量					註：	
	水 (g)	DA-L(g)	水性 PU (g)	SDS (g)	NP50 (g)	反應溫度 (°C)	反應時間 (min)
1	--	0.5	10	---	---	分別在 80、 65、 45	分為為 0~60、 0~120 0~420
2	--	0.5	10	0.0175	0.0175		
3	5	0.5	----	---	---		
4	5	0.5	----	0.0175	0.0175		
5	5	0.5	----	0.0125	0.0125	80	0 ~ 60
6	5	0.5	----	0.0075	0.0075	80	30
7	5	0.5	----	0.035	---		
8	5	0.5	----	0.023	0.012		
9	5	0.5	----	0.012	0.023		
10	5	0.5	----	---	0.035		

3.3.2 FTIR 分析

由 sample 中取出適當量加入一些丙酮稀釋之，再從中取出幾滴塗佈在 KBr 鹽片上，待丙酮及水揮發掉後開始進行測試，此時是以 KBr 鹽片當 Background，掃描範圍 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ ，speed 為 5 Hz 及掃描次數為 32。

3.3.3 PH 質分析

取 3 克的 DA-L 交聯劑，加入各 0.105 克的 SDS 及 NP50，再加入 30 克分別為 80°C 、 65°C 、 45°C 下的去離子水，混合後用均質機以 8000rpm 攪拌 5 min 做乳化。置入 80°C 、 65°C 、 45°C 下的加熱平台恆溫、攪拌反應，紀錄 PH 值的變化。

3.1.4 表面電位 (Zeta potential) 的分析

sample 配製如同 PH 值分析。將 sample 分別置入 80°C 、 65°C 、 45°C 下的加熱平台恆溫、攪拌反應，每隔一段期間取樣做測試，取出待測樣品用

去離子水稀釋至適當的濃度，並將 PH 值調回至原先未稀釋時的 PH 值，之後再用針筒將此 sample 取出，注入儀器中的石英管內做測試，此時的溫度為控制在 25°C 下，黏度為 0.89cP，雷射光波 633nm，共做 30 次的循環測試，如此測得系統的界面電位分布。

3.3.4 粒徑分析

sample 配置如同 PH 值分析。將 sample 分別置入 80°C、65°C、45°C 下的加熱平台恆溫、攪拌反應，每隔一段期間取樣做測試，將待測樣品用去離子水稀釋至適當的濃度，注入塑膠 cell，溫度控制在 25°C 下，黏度為 0.89cP，雷射光波 633nm，共做 20 次的循環測試，如此測得系統的粒徑分布，系統並計算顆粒的平均粒徑。

3.3.5 拉伸測試分析

1. 不同做法的 sample（配方如表 3.2 所示）利用機械攪拌均勻後，置入離型紙折的盒子內，控制薄膜的厚度在 0.8mm 左右。

表 3.2 拉伸測試的 sample 配方

做法	藥品比例				
	交聯劑(DA-L)	無水 PU	水性 PU	SDS	NP50
A	1	10	--	--	--
	0.6	10	--	--	--
B、C、D、G	1	--	20	--	--
	0.6	--	20	--	--
E、F	1	--	20	0.035	0.035
	0.6	--	20	0.021	0.021

2.sample 製作成膜的步驟

乾燥→放在熱壓上做活化及熱壓→製入烘箱做後硬化→從烘箱取出後靜置室溫 90 小時待測。分為室溫乾燥及高溫乾燥的操作條件。

3.乾燥操作條件

室溫下乾燥有 Method B、C、D 三種水性的不同做法及室溫下除水後改用丙酮有 Method A；高溫乾燥溫度下(分別在 80°C、65°C、45°C)，有 Method E、F、G 三種不同做法。詳細操作的差異性如表 3.3 及 3.4 所示。其中除水之無水 PU 做法為 Method A。Method A 是將水性 PU 中的水抽離，得固體的無水 PU 膜再用丙酮溶掉，溶掉後將 DA-L 加入之，混合均勻後在真烘箱內室溫下將丙酮抽掉，即得此 sample。

表 3.3 室溫下乾燥的操作條件

方法	溶劑	混合方式	乾燥溫度與時間	活化溫度	熱壓壓力與時間	熟化溫度與時間	備註
A	丙酮	PU 加交聯劑用磁石攪拌 15min	室溫	90°C	50kg/cm ² -30min	90°C -270min	無水
B	水	皆為 水性 PU 加交聯劑用磁石攪拌 15min	室溫-13 小時	70°C	14kg/cm ² -25sec	---	Bayer ⁽³⁾ 建議
C	水		室溫-13 小時	70°C	14kg/cm ² -25sec	90°C -300min	熟化測試
D	水		室溫-13 小時	90°C	50kg/cm ² -30min	90°C -270min	壓力測試

表 3.4 高溫下乾燥的操作條件

方法	混合方式	乾燥溫度與時間	活化溫度	熱壓壓力與時間	熟化溫度與時間
E	交聯劑加水性 PU 用磁石攪拌 15min	分別在 80°C-60min ; 65°C-80min ; 45°C-150min	90°C	50kg/cm ² -30min	90°C-270min
F	交聯劑加水性 PU 加界面活性劑三者一起用均質機攪拌 5min 做乳化		90°C	50kg/cm ² -30min	90°C-270min
G	交聯劑跟界面活性劑用均質機攪拌 15min 做先乳化，顆粒大小約為 2600 nm；再加入水性 PU 中，用磁石攪拌 15min		90°C	50kg/cm ² -30min	90°C-270min

4. 拉伸測試的條件：

根據 CNS-3553 號的硫化橡膠試驗法來測試，所做的試片之形狀和尺度是用亞鈴狀，形別是 4 號形，拉伸速度為 500mm/min，使用 200kg 的 Load(荷重元)。

3.3.6 DSC 分析

Sample 配方的製作過程與拉伸測試一樣。取約 3~5mg 的待測樣品，在氮氣流速為 20ml/min，其測試的升、降溫速率皆為 10°C /min，溫度掃描範圍由 -50°C~100°C，升溫又降溫共 2 次這種循環測試。

3.3.7 DMA 分析

剪裁適量大小的測試樣品，置入夾具上，以 2°C/min 的升溫速率，溫度掃描範圍由 -150°C 升溫至 60°C。

3.3.8 TGA 分析

剪裁適量大小的測試樣品，置入夾具上並通以 N₂ 氣，以 10°C/min 的升溫速率，溫度從室溫升溫至 700°C。

3.3.9 黏著劑的剪切測試分析

黏著劑的剪切測試乃根據 ASTM D1002-72 的測試標準。黏著劑的基材及 sample 製作的處理及測試方法如下：

1、基材(不銹鋼)的規格

型號：316 的不銹鋼材

黏著劑的底材：9cm × 12cm，厚度 1mm 的不銹鋼材

被貼合在底材上的試片：2.5cm × 20cm，厚度 1mm 的不銹鋼材

2、基材的表面處理^(69,74) 步驟：

- (1) 以去離子水及丙酮清除不銹鋼表面的汙漬。
- (2) 去過油脂的不銹鋼片，浸入濃度配置為 1N 且溫度維持在 80°C 下的硫酸溶液中，以進行酸洗 10min。
- (3) 酸洗過的不銹鋼片，先用去離子水沖洗。
- (4) 再用丙酮沖洗。
- (5) 置入 93°C 烘箱烘 15min，使之乾燥。

3、Test Specimens 的製備的步驟如下：

sample 配置 → 乾燥 → 貼合 → 放在熱壓上做活化及熱壓 → 製入烘箱做熟化 → 從烘箱取出後靜置室溫 90 小時待測。

- (1) 不同做法的 sample (配方如表 3.2 所示)，攪拌均勻之。
- (2) 倒入 9cm × 12 cm 的不銹鋼鋼板上。
- (3) 乾燥後進行試片貼合，貼合面積為 2.5cm × 3cm
- (4) 黏著劑的厚度控制在約 0.2mm。

(5) 乾燥操作條件

室溫下乾燥有 Method B、C、D 三種水性的不同做法及室溫下除水後改用丙酮的 Method A；高溫乾燥溫度下（分別在 80°C、65°C、45°C），有 Method E、F、G 三種不同做法。詳細操作的差異性如表 3.3 及 3.4 所示。

表 3.5 室溫乾燥的操作條件

方法	被乾燥的溶劑	乾燥溫度與時間	活化溫度	熱壓壓力與時間	後硬化溫度與時間	備註
A	丙酮	室溫-240min	90°C	30kg/cm ² -20min	90°C-280min	無水
B	水	室溫-240min	70°C	14.1kg/cm ² -25sec	---	Bayer ⁽³⁾ 建議
C	水	室溫-240min	70°C	14.1kg/cm ² -25sec	90°C-300min	熟化測試
D	水	室溫-240min	90°C	30kg/cm ² -20min	90°C-280min	壓力測試

表 3.6 高溫下乾燥的不同操作條件

方法	混合方式	乾燥溫度與時間	活化溫度	熱壓壓力與時間	後硬化溫度與時間
E	交聯劑加水性 PU 攪拌混合均勻	分別在 80°C-15min；	90°C	30kg/cm ² -20min	90°C-280min
F	交聯劑加水性 PU 加界面活性劑三者一起混合做乳化	65°C-25min；	90°C	30kg/cm ² -20min	90°C-280min
G	交聯劑跟界面活性劑先乳化在加入水性 PU 中	45°C-120min	90°C	30kg/cm ² -20min	90°C-280min

(4) 剪切測試的步驟：

根據 ASTM-D1002-72 測試方法，拉伸速度 1.3mm/min，使用 30KN 的 Load。利用萬能拉伸機進行測試，室溫下進行。

3.3.10 SEM 分析

取拉伸膜的斷面、表面、利用液態氮折斷的斷面及黏著剪切面，先以真空噴射鍍膜儀在樣品上鍍上一層金，再以電子束照射而獲得電子影像。

第四章 NCO 反應的分析與討論

在我們的實驗系統中，是藉由(交聯劑)DA-L 加入水性 PU 中，使 PU 能與 DA-L 產生交聯反應，以提高 PU 的熱穩定性與抗水能力。但是 DA-L 不僅和跟 PU 反應也會跟水反應而產生聚脲，如此水跟 PU 將同時競爭-NCO 官能基。跟水反應掉的-NCO 將沒辦法與 PU 產生交聯，若水解反應過多將會造成 NCO 的不足，則 PU 無法充分交聯，不能有效提高交聯度⁽⁷⁵⁾。但是 DA-L 水解產生脲後，因為脲含有兩個氫鍵的吸引力⁽⁵⁶⁾，黏著強度較高，且使得鏈段呈現較硬的狀態，所以水解產生聚脲對機械性質並不一定是不好，但在產生水解的同時也會產生 CO₂，此時 CO₂ 的產生將會使薄膜表面或膠層內含有氣泡，造成膜的缺陷，對其機械性質或黏著性質將有不良的影響^(10,76)。所以使用界面活性劑的目的是希望能降低水性 PU 系統中交聯劑的水解效應。

在本章內容中，我們先經由 IR 的檢測及滴定 NCO 的轉化率來分析 NCO 分別對 PU 及水的反應狀況，結果發現系統有相當的水解問題。為了能克服水解的問題，減少交聯劑的使用量，我們希望能藉由加入具親油親水性質的界面活性劑來將 DA-L 包覆住，以避免 DA-L 直接跟水作用造成嚴重的水解問題。

因此我們將分析界面活性劑在系統中的穩定性，並將分別在不同溫度反應下觀測其水解所造成 NCO 轉化率、PH 值、粒徑及表面電位的變化情形，來作為測試穩定性的分析。我們知道水跟 NCO 反應生成羧酸再進一步產生胺跟 CO₂，最後胺再跟 NCO 反應產生尿素，其牽涉到的這三個步驟的反應將造成 PH 的變化，希望能反推這三個反應步驟的相對速率。

4.1 NCO 水解反應的重要性

由於 DA-L 會和水反應及 PU 鏈段上的 O-H 基(hydroxy group)、N-H 基

反應，於是產生競爭反應，所以要先確定 DA-L 與水反應相對於與 PU 反應的快慢，來分析水解問題對系統是否有產生嚴重影響。我們使用 IR 來作測量的工具，並由 2270cm^{-1} 處 NCO 訊號的變化來說明其反應的情形，因為取絕對值的量測有其困難度，在這裡將以相對量來說明。因為 PU 中 CH_2 是不會因反應而增加或減少，其 NCO 的相對量即是指吸收峰在 2270cm^{-1} 處 NCO 基的面積，對應 2900cm^{-1} 處 CH_2 的吸收峰面積的比例。

當然需應注意，有多添加界面活性劑時，由於界面活性劑也含有 CH_2 的吸收峰，所以此處的吸收峰的面積會較多些，但是由於界面活性劑只佔 PU 的 0.35%，因此有、無界面活性劑的差異性很小。但在水的系統中，其 2900cm^{-1} 處 CH_2 的吸收峰主要由 DA-L 提供，但是界面活性劑的量佔 DA-L 的 3~7%，且 DA-L 的分子量不高，所以在 2900cm^{-1} 處 CH_2 的吸收峰有隨界面活性劑的增加而些微增加趨勢。對於純水的系統由於沒有高分子鍵的存在，因此只能以其訊號大小來界定，也因此我們選擇 50min 的反應時間，因為此時 NCO 已反應完畢。

圖 4.1 是交聯劑分別加入水、水性 PU 及 PU 的三種不同系統中，在 80°C 反應 50min 所造成 NCO 的相對剩餘量的比較。其中在水和 PU 的系統中，其交聯劑佔 PU 或水為 10% 的比例；而在水性 PU 的系統中，其交聯劑佔水性 PU 為 10%。由圖中知 DA-L 在水中，其 2270cm^{-1} 處沒有 NCO 的吸收峰；在無水的 PU 中卻有明顯的 NCO 吸收峰；而在水性 PU 中其 NCO 吸收峰是介於水與 PU 間。

我們利用 PeakFit Version 4.11 的軟體計算剩餘 NCO 的相對量的大小，如表 4.1 所示。DA-L 加入水中的 NCO 的相對剩餘量為 0；DA-L 加入水性 PU 中為 0.03998；DA-L 加入無水 PU 為 0.2016。由此可知交聯劑和水的反應是遠比和 PU 的反應快。對於 DA-L 加入水性 PU 的系統下，其剩餘的 NCO 含量是介於無水 PU 和水之間，此即表示 NCO 與水的反應確實比與

PU 快，以至於當 DA-L 加入含一半純水系統下的水，及含一半無水 PU 系統下的 PU 時的水性 PU 系統下，其剩餘的 NCO 含量會介於兩者之間。因為沒有 PU 的影響，僅以水/DA-L > 20 的重量比例下，加入 PU 後水的減少不會大幅降低 NCO 的水解，而是因為 DA-L 跑進 PU 內，所以反應速率才大幅下降。

然而此三個系統中，無水的 PU 系統的 NCO 反應明顯落後前兩者。如此我們可看到 DA-L 加入水性 PU 中所造成其水解的嚴重性。為了降低 DA-L 的水解情況，使系統中能維持較多的 NCO 官能基，進而可與 PU 反應形成較高交聯度的 PU，我們將添加界面活性劑來改善這個問題。以下將分別針對 DA-L 分別在純水與水性 PU 兩種不同系統下做探討。

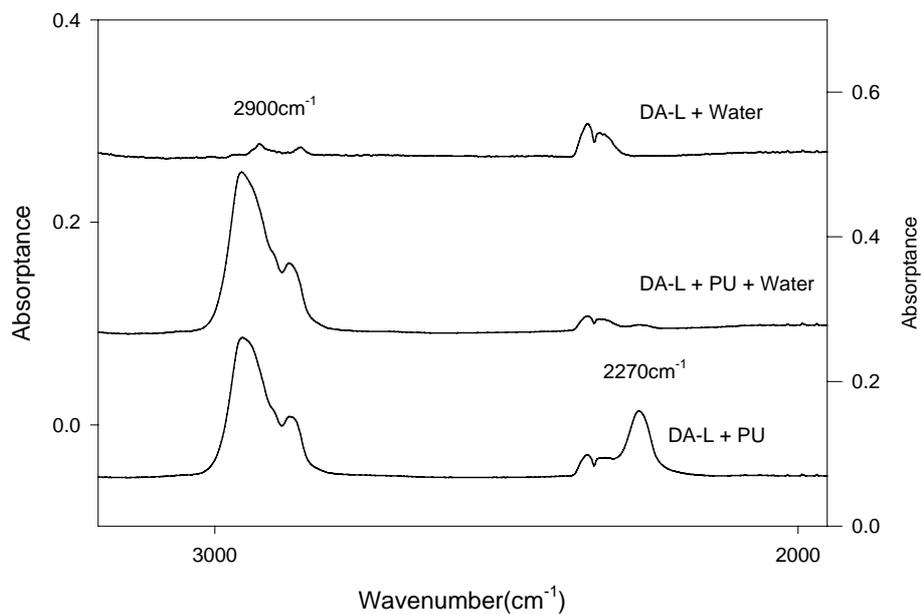


圖 4.1 交聯劑加入三種不同系統中，其 NCO 基的變化情形

表 4.1 利用軟體計算圖 1 中 NCO 相對於 CH₂ 的 IR 吸收峰的面積比

系統	DA-L+ 水	DA-L+ 水性 PU	DA-L+ 無水 PU
$A_{(-NCO-)} / A_{(-CH-)}$	0	0.03998	0.2016

註：反應條件為 80°C 下 50min。

4.2 在純水系統下界面活性劑的影響

4.2.1 界面活性劑組成對水解反應的影響

在界面活性劑的選擇中，我們發現 NP50 及 SDS 都能包覆我們的 DA-L，使 DA-L 的水解速度減緩，因此在此將以滴定法深入探討這兩種界面活性劑的搭配，選擇 NCO 水解轉化率最低的組合，即表示最能抑制水解效應。圖 4.2 為 DA-L 在不同組成的界面活性劑下，所造成 NCO 轉化率的結果。此處我們任選界面活性劑佔 DA-L 為 7%，測試的條件為 80°C 下反應 30min，在此條件下為沒添加界面活性劑的系統，異氰酸基 (NCO) 的轉化率幾乎達 100%。我們利用滴定的方法，藉由改變 SDS 對 NP50 的比例下看 DA-L 水解的情況。由圖可知當 SDS 的含量為 100%(此時 NP50 含量為 0%)及 SDS 含量為 0%時，其水解情況比同時含有 SDS 及 NP50 複合型的界面活性劑的 NCO 轉化率高，然而在兩種複合型的界面活性劑系統中，當 SDS 及 NP50 含量皆在 50%的情況下，其 NCO 的轉化率最低，表示水解速率是最慢的。因此我們後面的實驗中均採取 SDS/NP50 比率為 1/1 的情況下作為之後界面活性劑組成配方的條件。

4.2.2 界面活性劑含量的影響

從 IR 光譜圖中，可分析出界面活性劑含量不同，對 DA-L 分散在水系統中的影響，如圖 4.3 所示。反應條件為 80°C 下反應 30min，由 2270cm⁻¹ 處 NCO 的吸收峰即可看出添加界面活性劑的功效。定量方面則可從相對於 2900cm⁻¹CH₂ 的吸收峰的面積大小來判斷剩餘 NCO 含量的多寡。其 NCO 相對量的計算結果由 PeakFit Version 4.11 的軟體可計算出，如圖 4.4 所示。

由圖中可知，或許是因為界面活性劑含量為 3% 時，可能還不能將 DA-L 整個包覆住，只包到一部分，因此其 NCO 的剩餘量低。然而當在增加界面活性劑的量為 5% 後，其 NCO 剩餘的相對量仍有明顯提高，最後再

增加界面活性劑為 7% 後，其 NCO 的剩餘相對量只比 5% 稍高一點。所以在界面活性劑為 7% 的條件下，應該就到了此配方的最佳條件。而最後若再增加界面活性劑的量則對系統起不了太大的作用。

圖 4.5 為 DA-L 與界面活性劑分散在水中的系統，其界面活性劑中 SDS 與 NP50 為 1/1，總量佔交聯劑的 0~7%，在 80°C 下反應的情形。由圖中發現，界面活性劑含量為 0% 時，大概反應 30min 則 NCO 全部水解完。之後添加界面活性劑含量 3%、5%、7% 來比較，發現隨著界面活性劑的含量增加，NCO 的轉化率逐漸降低，所以界面活性劑對水解速度是有減速的效應，然而含量為 7% 雖然有比 5% 時水解的速率慢一些，但是在我們黏著測試的條件中，80°C 下 15min 內就可把水乾燥完，因此對應圖中得知，當界面活性劑含量 5% 及 7% 的 NCO 轉化率，在 80°C 下 15min 是差不多的情況，推斷再增加界面活性劑的含量對其水解情形改善也有限，因此之後的測試我們均取 7% 為添加界面活性劑含量的條件標準。而此結果與 IR 的分析是相同的趨勢。

在進一步觀察圖中曲線，我們發現反應剛開始到 10min 期間，反應曲線是隨時間增加而轉化率提高，但是反應超過 10min 時會有一個轉折處，此時反應曲線的斜率是隨時間增加有急速上升的趨勢，一直到反應達 50min 後其 NCO 約全部反應完。水解反應曲線的斜率會造成如此變化，原因在於 NCO 與水反應會先變成氨基甲酸，此步驟的反應速率較慢，就如反應剛開始至 10min 內。而隨著羧酸的產生後，因為酸和鹼都是水解的促進劑，所以羧酸本身就有自催化的效應，會使得下一步的反應加快，造成羧酸很快的分解成一級胺及釋放出 CO₂，一級胺又會跟剩餘的 NCO 反應產生尿素，此步驟的速率也是很快的。

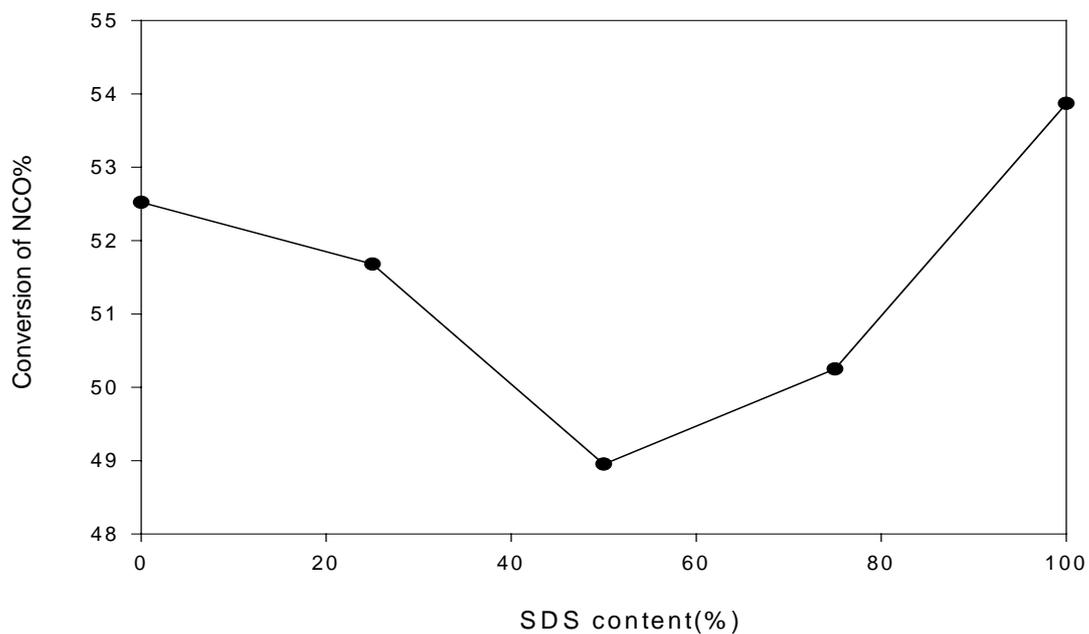


圖 4.2 界面活性劑組成對 NCO 轉化率的影響

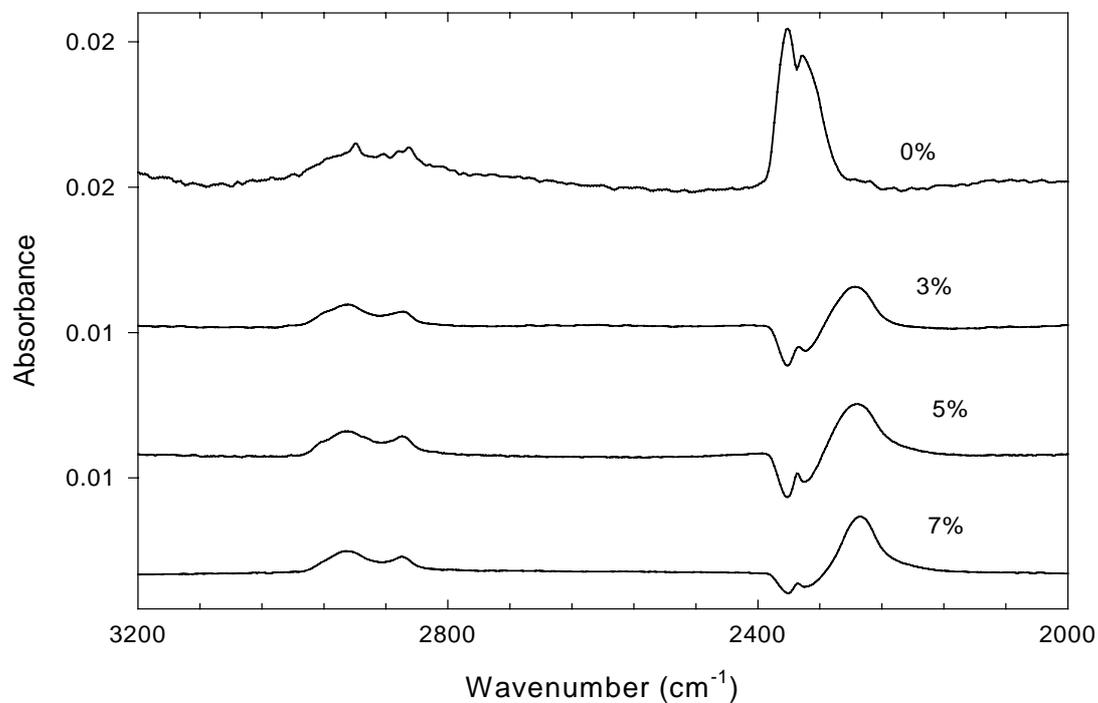


圖 4.3 添加不同比例界面活性劑的 IR 測試結果。
反應溫度為 80°C，時間為 30min

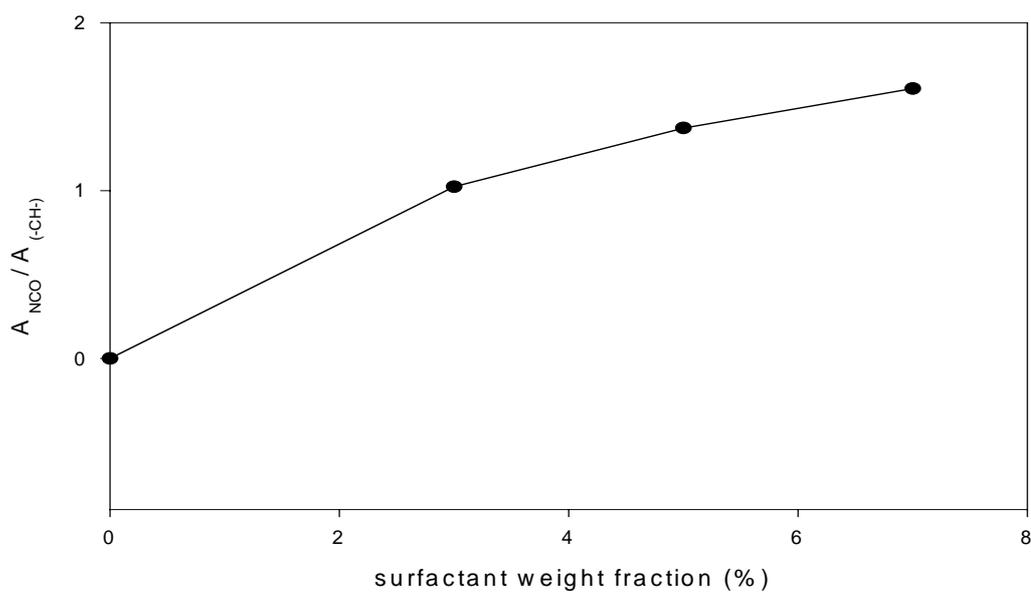


圖 4.4 在圖 4.3 中 NCO 相對於 CH₂ 的 IR 吸收峰的面積的相對量與界面活性劑添加比例的關係

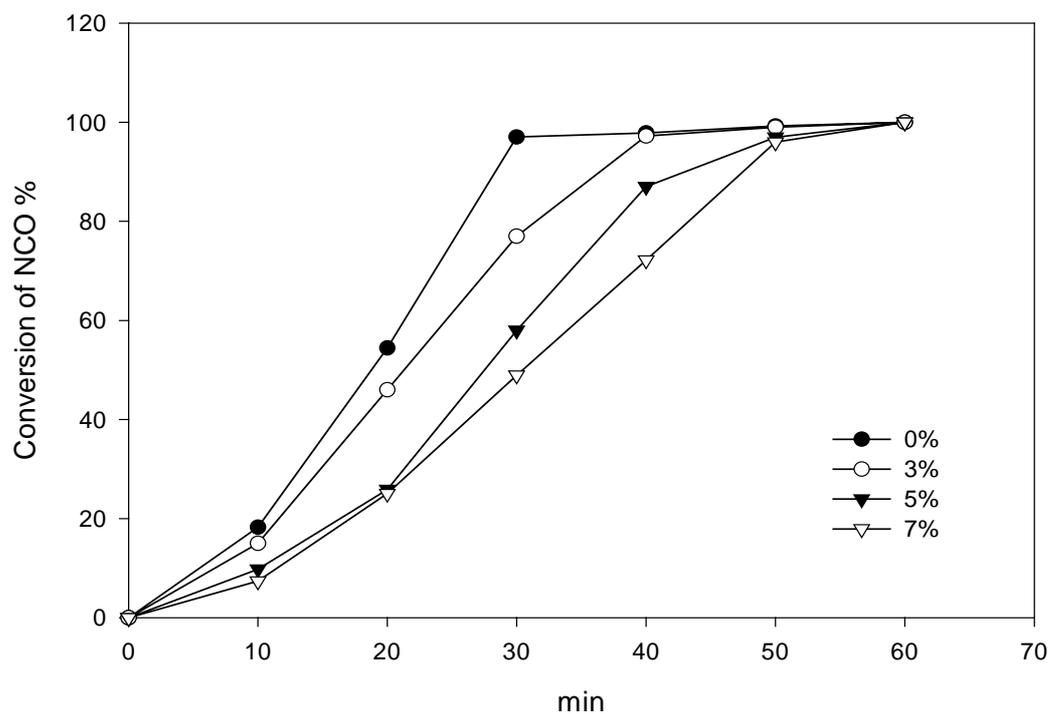


圖 4.5 界面活性劑的含量對 NCO 轉化率的影響。DA-L/水=5%

4.3 純水反應系統下的溫度效應

圖 4.6 中我們將分析 DA-L 分散於水中，在不同反應溫度下，有、無界面活性劑的添加，對其系統水解情形的影響。結果發現不管是否有界面活性劑的加入的系統下，同一時間內溫度越高，其 NCO 轉化率越高，代表溫度越高水解速率越快，然而我們又可發現 80°C 比 65°C 下的 NCO 轉化率高一些，但 45°C 下就明顯落後 65°C 下很多。

對任何一個溫度下，有添加界面活性劑的情況，其 NCO 水解掉的轉化率會比沒添加時的低，其原因是因為界面活性劑能將 DA-L 包覆住，以減緩 DA-L 與水所產生水解反應。

圖中 80°C 下的水解情況，在沒添加界面活性劑的水解反應，約在 30min 後其所有的 NCO 幾乎都水解掉；但是有添加界面活性劑的情況，其水解完的時間延長了，在超過到 50 min 後才將 NCO 都水解完。而 65°C 下的水解情況，沒界面活性劑的加入是在 60min 後 NCO 幾乎都水解完；但是有加界面活性劑的情形是達 120min 後才水解完。至於 45°C 下的反應情況，沒添加界面活性劑約 360min 後 NCO 會水解完；而有添加界面活性劑可穩定至 420min，因此我們目前所使用的這種複合型的界面活性劑確實能減緩水解的反應。

在此三種溫度下，我們發現在 45°C 下添加界面活性劑的改善效果不及 80°C 及 65°C 明顯，那是因為溫度較高的情形，則水解速度快，藉由加入界面活性劑可將 DA-L 包覆住，減少他直接與水接觸的機會，因此使得水解速度變慢；然而在溫度低的情況，其水解速度本來就不快，此時若加入界面活性劑雖然可以在減慢水解速度，但是效果不會像較高溫度那麼明顯。

由圖中的反應曲線斜率得知在 80°C 下有、無添加界面活性劑的情況，都是在反應時間至 10min 後反應才有增快的趨勢，而無添加界面活性劑的是從 10min 至 30min 內反應速率就一直隨時間而急速加快，但是有加界面

活性劑的情況，時間至 10min 後反應才有增快的趨勢，但增加幅度不及無界面活性劑時明顯；65°C 下不管是否有加界面活性劑，反應都在 15min 後開始加快，只不過沒加界面活性劑的增加的比有加界面活性劑的快速；45°C 下沒有添加界面活性劑的反應曲線在 90min 後是有些微的增加情形，然而有添加界面活性劑的情況可穩度到 120min 後，反應才開始加快。觀察這些曲線，最開始時都反應都較慢，之後反應才又加快，一直至最後反應速率才又慢下來。其原因是由於 NCO 跟水反應速率較慢，當水解有羧酸產生後，羧酸的自催化反應將快速分解成胺及 CO₂，之後胺再跟剩餘的 NCO 快速反應，才又使反應加快，一直至最後由於 NCO 含量的變少了才又讓反應慢下來。

後節中將對此三個溫度下，藉由界面活性劑的加入，分別對其水解反應情形所造成的各種現象進一步分析。探討界面活性劑對水解反應及其穩定性的影響，則以滴定其 NCO 的轉化率、PH 值、表面電位及粒徑來做分析。

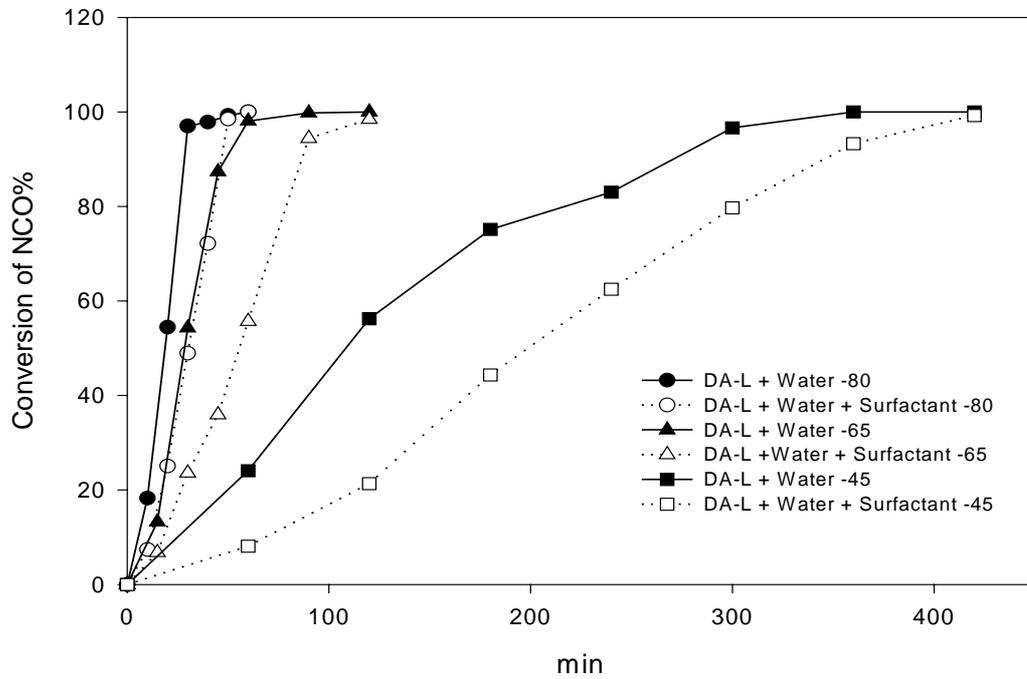


圖 4.6 交聯劑加入純水系統中反應溫度對水解反應圖。其中實心符號為未添加界面活性劑的結果；空心為添加界面活性劑的結果
○為 80°C；△為 65°C；□為 45°C

4.4. 界面活性劑的加入與否對水解反應的影響

4.4.1 80°C 的水解反應

4.4.1.1 水解反應對其 PH 值的影響

如 2.3.3 節所述，交聯劑和水產生水解反應時，首先會產生氨基甲酸，再產生一級胺，最後胺再跟剩餘的 NCO 反應生成尿素，因此開始水解反應產生酸，之後隨著反應的持續發生，整個系統又會變成鹼性，PH 值剛開始先往下掉⁽¹⁰⁾，之後又會繼續往上升。就如圖 4.7 中無界面活性劑，交聯劑加入水中的系統下，隨著 80°C 下的水解反應發生造成其 PH 的變化所示。

由圖中曲線得知，一開始 PH 值很快下降，是因 NCO 水解變成羧酸，在過了 2min 時 PH 值就往上升，是因為羧酸又反應分解成出胺，然而在 8min 後圖中的 PH 值又降下來了，這或許是因為一方面羧酸還在持續產生，另一方面胺則跟 NCO 反應生成尿素，而一級胺的 PH 值較尿素為高，所以才會使 PH 下降一些。事實上，此 PH 值的下降行為與反應速率的加速行為相當一致。然後隨著 NCO 的減少，羧酸的生成速率減慢，而水解反應最後會產生胺及尿素的關係，所以 10min 後 PH 值就又繼續回復緩慢的升高，當至 30min 時，NCO 官能基已反應完，但 PH 還是持續緩慢的在升高，這是羧酸還在產生胺的關係，一直到 40min 後 PH 才維持不變，表示系統中可發生反應的官能基都已反應完。

4.4.1.2 粒徑分析

若對於有界面活性劑加入的系統的水解反應造成粒徑變化作分析如圖 4.8，反應剛開始時粒徑有 2000 多奈米的顆粒及存在且佔多數(約 65%) 的 200 多奈米的小顆粒，因此剛開始系統就是個雙分布 (Bi-model) 的情況，但我們曾測得系統中界面活性劑包覆 DA-L 成為乳狀液的顆粒大小為

2000 多奈米，所以我們取 2000 多奈米 的顆粒為我們乳狀液的顆粒大小。然而系統從一開始就不穩定，才會使小顆的乳狀液凝聚成較大顆的乳狀液，此時隨著乳狀液的變大其表面積也會增加，因此表面自由能也會增加 ($\Delta G > 0$)，然而從熱力學角度來看，此乳狀液的形成是不自發反應⁽⁶⁷⁾，因此為了達最終的穩定度，破乳是自發的過程。所以反應由最初至 17min，粒徑一直在增大至達 30000nm，此時即為熱力學上要趨於較穩定的狀態。之後乳液中的交聯劑會慢慢跑出來跟外面的水產生水解反應，所以 17min 後由於交聯劑的跑出，造成粒徑開始變小，而到反應中期時，其 200 多奈米的小顆粒的數量就變少（約 20%）直至反應時間為 60min，即反應後期時就沒在出現 200 多奈米的小顆粒，並且此時的顆粒大小有呈不變的趨勢，因此我們可以說界面活性劑在此系統下，只能穩定到 20 min，20min 後由於系統交聯劑無法被界面活性劑穩定住，造成 NCO 經由破乳而造成水解反應。

4.4.1.3 表面電位分析

對於我們的系統中，由於所添加的界面活性劑一個是非離子型、一個是陰離子型，且交聯劑是不帶電荷的，因此當整個系統乳化後顆粒表面會呈現帶陰離子的狀態，造成其表面電位值是負值。所以不管其正負號，當表面電位值越高代表系統越穩定。對於有添加界面活性劑，在 80°C 下水解對表面電位的影響如圖 4.8 所示。剛開始水解反應時其表面電位是隨著時間增加表面電位下降，然而反應時間達到 40min 後其表面電位又會升高，這或許是因為水解反應剛開始會先生成氨基甲酸，因此造成 PH 值降低，表面電位上的負電會和系統中所釋放的 H^+ 離子的正電互相抵銷，使其表面電位下降，但是水解反應之後又會變成氨類及尿素，使的系統呈現鹼性，PH 值又升高，因此造成負電荷更多了，所以表面電位又升高了，當過了

60min 後，我們系統中的 NCO 與水的反應已經結束，然而雖 PH 值還在繼續的增加，當增加的不多，所以超過 60min 後其表面電位就保持穩定不變，因此曲線呈水平狀態。

4.4.1.4 界面活性劑對水解反應及系統穩定性的分析

圖 4.8 為 DA-L 加界面活性劑乳化在水中的系統，在 80°C 下水解反應下對其 NCO 轉化率、PH 值、表面電位及粒徑的影響。由圖中的曲線知，PH 值剛開始先下降，是因為羧酸生成，造成此時的表面電位也一直呈現減少的趨勢；6min 後 PH 值又往上升，是因為羧酸在產生胺；而在 12min 到 22min 之間 PH 值上升似有減速跡象，此也應是由於脲的形成所致，此時我們配合粒徑分析與 NCO 轉化率的數據知，在 17min 時的粒徑是達最大，所以我們判斷在 12 min 前 NCO 的快速水解是由於乳液顆粒不穩定而快速合併，過程中使水較易與 NCO 反應，而在 17min 後則粒子已基本達到穩定，NCO 需慢慢擴散釋放出來與外面的水反應產生尿素，因此 NCO 轉化率增大且粒徑會下降⁽¹⁰⁾，並且跑出來的 NCO 因為與外面的水反應，所以達 30min 時因為胺的大量產生造成 PH 值急速上升，成為 PH 值曲線中的轉折點。反應達 40min 後，由於系統的 PH 值還在持續急速升高，造成表面電位值增加了。

當交聯劑的 NCO 官能基已經跟水反應完是在 60min，但 PH 值在 60 min 後還是持續往上升，這是因為 DA-L 和水反應直至反應停止生成尿素，是一個串聯反應共有三個步驟，因此當 DA-L 的官能基 NCO 與水反應完會生成氨基甲酸，此時氨基甲酸還在繼續生成變成胺，才會造成 PH 值超過 60min 其 PH 值還一直持續隨時間增加而增加，直至反應時間至約 80min 後，PH 質就不再改變，表示系統中沒有胺產生，因此我們可知 PH 值的變化是比 NCO 轉化率緩慢些，然而可能是水解反應的第三步驟甚快於第一

部，所以才會如此。

並且比較界面活性劑的加入與否得知，在未加界面活性劑的情況下其 PH 值最後上升的值較低，且水解反應較快速所以 PH 值的變化提早發生。

4.4.2 65°C 下的水解反應

4.4.2.1 水解反應對其 PH 值的影響

在 65°C 下反應且無添加界面活性劑的系統中，水解反應造成 PH 值的變化如圖 4.9 所示。PH 值剛開始先下降，在 8min 時 PH 卻升高了，25min 之後又降了一些，等到約 50min 後其系統的 PH 值急速上升，此即與水解所生成的產物的有關，所以曲線共有 2 個轉折處，但系統的 NCO 轉化率在 90min 已接近反應完，但其 PH 值還是持續上升，以上的現象的原因就如 4.4.1.1 節所言，PH 值的變化是落後於 NCO 轉化率的變化。

4.4.2.2 粒徑分析

觀察系統中的粒徑變化，我們發現粒徑的趨勢跟 80°C 是相似的，剛開始粒徑有雙分布的情形，然而基於我們的粒徑為 2000 多奈米的情況，因此選擇 2606nm 的顆粒大小為起始的粒徑。添加界面活性劑在 65°C 下的水解反應，對粒徑的變化影響如圖 4.10 所示，我們得知一開始粒徑先聚集成較大顆粒，直至 40min 顆粒最大為 8816 nm，之後由於系統在反應時間超過 40min 後會造成界面活性劑無法穩定 DA-L 的情況，使得 DA-L 的水解反應發生則顆粒變小，然而 NCO 反應在 120min 後停止，以至於我們的粒徑在 116min 後約為 18000nm 大小，顆粒呈現不變的趨勢。

4.4.2.3 表面電位分析

添加界面活性劑在 65°C 下的水解反應，對表面電位的變化影響如圖 4.10 所示，我們發現水解反應剛開始時表面電位也是先下降，直至 60min 表面電位值達最低點，60min 後表面電位又上升了，則其原因跟 80°C 同樣是因為酸鹼值變化造成的，一直到 120 min 後由於可和水反應的 NCO 都沒有了，整個水解反應都結束了，且 PH 值也只是些微的增加，如此造成表面電位值保持穩定不變，曲線中呈水平狀態。

4.4.2.4 界面活性劑對水解反應及系統穩定性的分析

對 65°C 下有加入界面活性劑的系統中，由於水解反應所造成的 PH 質、粒徑、表面電位和 NCO 轉化率的變化由圖 4.10 所示。圖中 PH 值的曲線是先下降，因為水解先產羧酸，此時的表面電位也持續呈現減少的趨勢；25min 後 PH 值又往上升，是因為氨基甲酸又再變成胺；在 40min 到 80min 之間，PH 值上升有減緩的跡象，此即是脲的形成所致，並由圖中的粒徑分析得知，40min 時的粒徑為系統中最大，所以我們判斷約 40min 前 NCO 的快速水解是由於乳液不穩定而快速合併，過程中使水較易與 NCO 反應，當 40min 時則粒子已達穩定。然而 40min 後水解反應發生時，則 NCO 需慢慢的擴散出來與水反應成尿素，造成 40min 後粒徑就會開始變小，所以我們說在 65°C 下乳液的穩定達 40min 後才開始慢慢趨於不穩定，而表面電位從一開始就開始下降至 60min 才又往上升。然而當反應時間達 80min 後其 PH 質有急速升高的趨勢，此時的表面電位也持續在升高。

若觀察其滴定曲線，可發現約 90min 後整個水解反應就快反應完了，但真正整個水解反應完為 120min，我們詳細討論圖中各種分析間的關係，將可發現在 80min 時的 PH 值變化有急速升高的趨勢，因此造成 PH 值曲線中的轉折點，由 NCO 轉化率知水解反應也幾乎快完的狀態，因此我們

猜想 PH 值在 90min 有急速升高的趨勢應該是由於系統中還再繼續產生胺，因此造成 PH 還持續的上升，直至水解反應在 120min 應該都結束了，但是系統中的 PH 值還是一直在升高，此時造成 PH 值升高主要是胺的生成而不是尿素，如此才會造成 PH 值的變化較 80°C 下明顯落後於 NCO 轉化率變化。

並且比較於無界面活性劑的系統下，我們發現有無加界面活性劑其曲線的變化是一樣的，只不過沒加界面活性劑的系統，由於沒界面活性劑對交聯劑的保護，使得水解反應提早發生，PH 值上的變化也提早。

4.4.3 45°C 下的水解反應

4.4.3.1 水解反應對其 PH 值的影響

在 45°C 下，無界面活性劑的加入其水解反應造成 PH 值變化如圖 4.11 所示。曲線剛開始先下降，並在 60min 時出現一個小轉折點，此時的 PH 值有約略下降些，這有可能是胺與 NCO 反應形成尿素的關係。但時間達 240min 後曲線有明顯急速往上升的趨勢。然而 NCO 反應在 420min 已水解完，但是我們的 PH 值至 700min 才達平衡，其水解現象所造成的原因如 4.4.1.1 節所述，因 420min 後是羧酸變成胺的步驟，因此 PH 值才會一直在增加，直至系統內沒有可在繼續反應的官能基存在，PH 值不再改變。

4.4.3.2 粒徑分析

添加界面活性劑在 45°C 下的水解反應，對粒徑的變化影響如圖 4.12 所示。粒徑也是剛開始為 2764nm 及 200 多 nm 的雙分布情形，至 180min 後粒徑達最大為 8243nm，然後過了約 200min 後因為系統的不穩定造成 NCO 擴散出去跟水反應，因此粒徑隨之下降，直至 420min 後 NCO 的反應已完成，此時的粒徑有維持不變的趨勢。

然而我們仔細觀察三者溫度的粒徑在最大粒徑的比較下，80°C的粒徑是最大，而隨者溫度越低其最大粒徑有變小的趨勢，我們由文獻⁽⁷⁵⁾得知，在離子型界面活性劑水溶液中，溫度越高會導致膠團的聚集數些微的降低，但影響不大；但對非離子界面活性劑而言，溫度升高聚集數急速增大，對應我們的系統中所使用是陰離子型及非離子型複合的界面活性劑，以至於溫度高其最大粒徑有較大的趨勢。

4.4.3.4 表面電位分析

添加界面活性劑在 45°C 下的水解反應，對表面電位的變化影響如圖 4.12 所示。在 45°C 下的表面電位剛開始由於水解反應造成的 PH 值下降，所以表面電位先降低，直至 120min 時其表面電位達最低點，之後表面電位又隨水解反應造成 PH 值得升高，而表面電位升也高了。但 240min 後表面電位就一直急速的降低，當達 420min 時此時的 NCO 水解完應完，其表面電位才維持不變。

4.4.3.4 界面活性劑對水解反應及系統穩定性的分析

圖 4.12 為 45°C 有界面活性劑的水解反應下，其 PH、顆粒、NCO 轉化率及表面電位的分析。反應一開始 NCO 跟水反應變成酸，因此 PH 值會有下降的趨勢，即指反應剛開始至 15min 期間；而當酸快速分解產生胺，因此 15min 後 PH 值又會持續往上升。而在 50min 到 200min 之間，PH 值的上升有些減緩，此應為脬的形成所致，

對照其粒徑變化，我們發現在 180min 處的粒徑是最大的，所以判斷在 180min 前由於乳液不穩定，才會造成顆粒間合併成較大的顆粒，然而在表面電位中一開始電位先降低，當反應達 120min 後其表面電位又上升，最後到 240min 後卻又降低了，電位降低代表系統的不穩定，根據前面的理

由，在此系統下約為 200min 時系統趨於穩定。但過了 200min 後由於系統的不穩定，造成 NCO 慢慢釋放出來與水產生水解反應，而顆粒才會變小，此時 PH 值的曲線又往下降了，表面電位也在 240 min 時又往下降，因此我們猜想是 NCO 跑來與水產生羧酸的緣故。

最後達約 280min 後 PH 值又開始快速的上升，由圖中 NCO 轉化率約達 100%（及水解反應完的時間）是在 420min，所以說在 420min 後因為還是剩餘一些氨基甲酸在慢慢變成胺，因此 PH 值才會又再上升，並且猜想由於 45°C 下的水解反應是三者溫度下最慢，如此 45°C 下水解的三個串聯反應都很慢，使得步驟二慢在此溫度下會較 80°C 及 65°C 慢的多，所以當 NCO 全部水解反應完，酸才慢慢變成胺，生成的胺就較 80°C 及 65°C 下的溫度高，以致於最後平衡的 PH 值較其他溫度高，且 PH 值的變化落後 NCO 轉化率是三者溫度下最為嚴重。

然而我們比較沒界面活性劑加入的系統其 PH 值的變化，發現曲線的變化跟界面活性劑無關，只不過沒加界面活性劑的系統，水解反應提早發生，PH 值上的變化就提早出現，且其 PH 值有較低的趨勢。

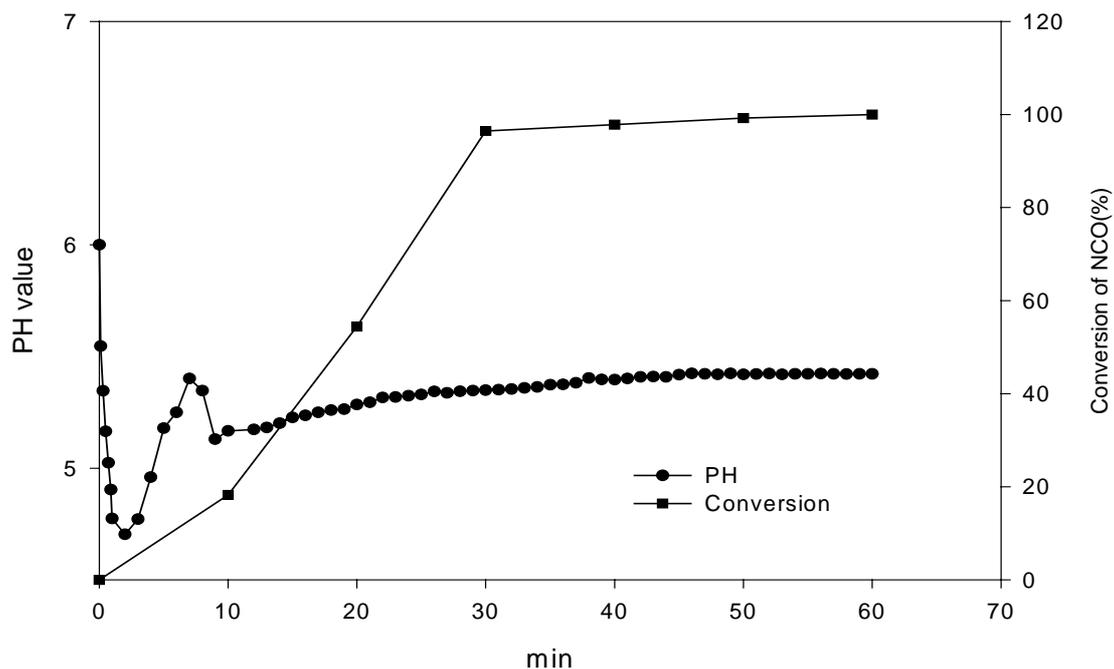


圖 4.7 交聯劑加在純水中，80°C下觀察其 PH 值的變化

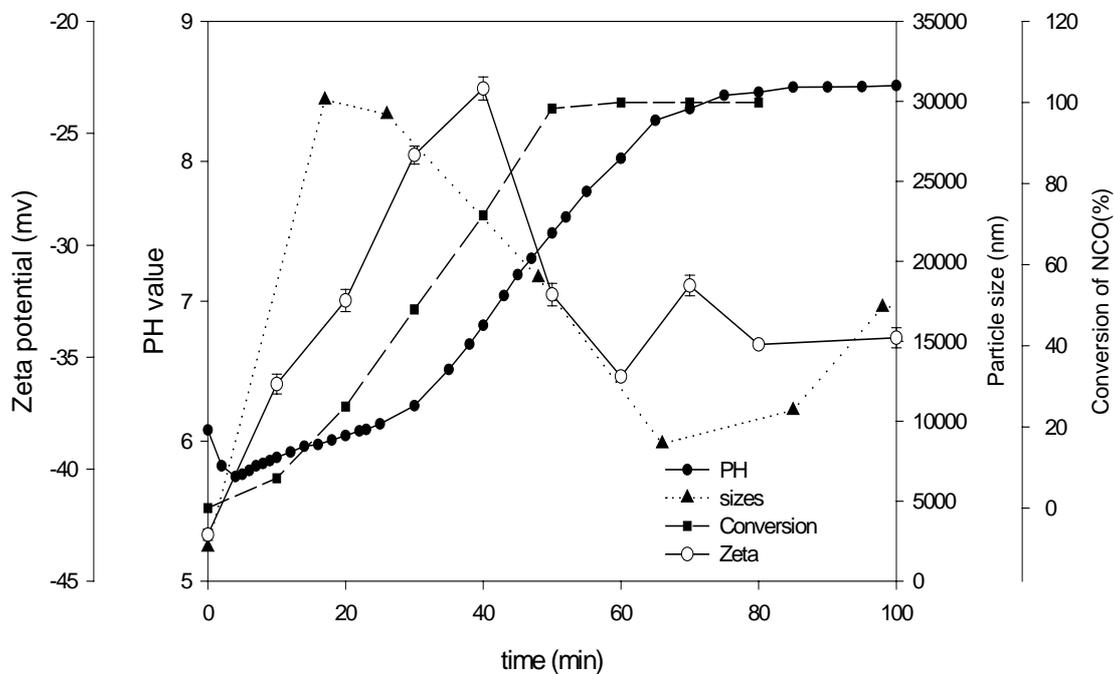


圖 4.8 80°C 水解反應下，對 PH、顆粒、NCO 轉化率及表面電位的影響

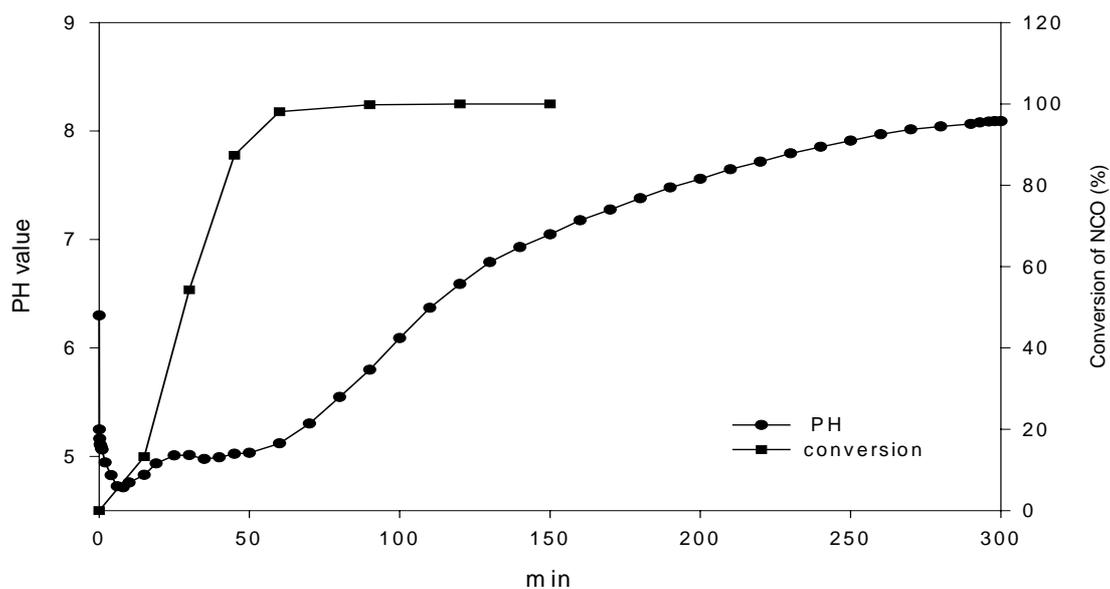


圖 4.9 交聯劑加在純水中，65°C下觀察其 PH 值的變化

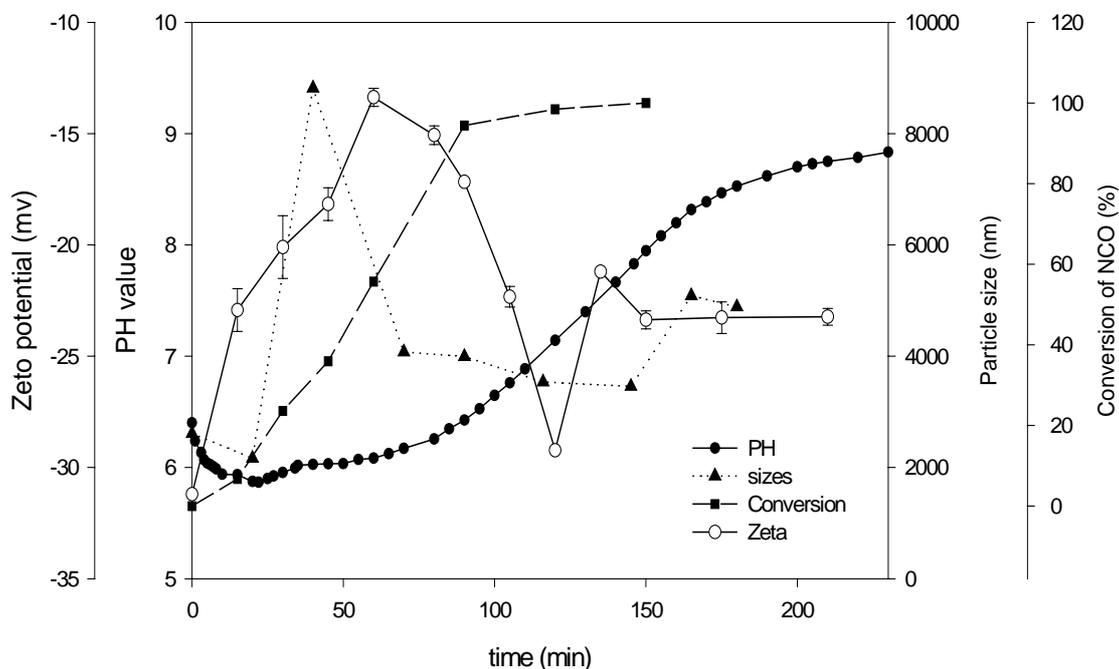


圖 4.10 65°C水解反應下，對 PH、顆粒、NCO 轉化率及表面電位的影響

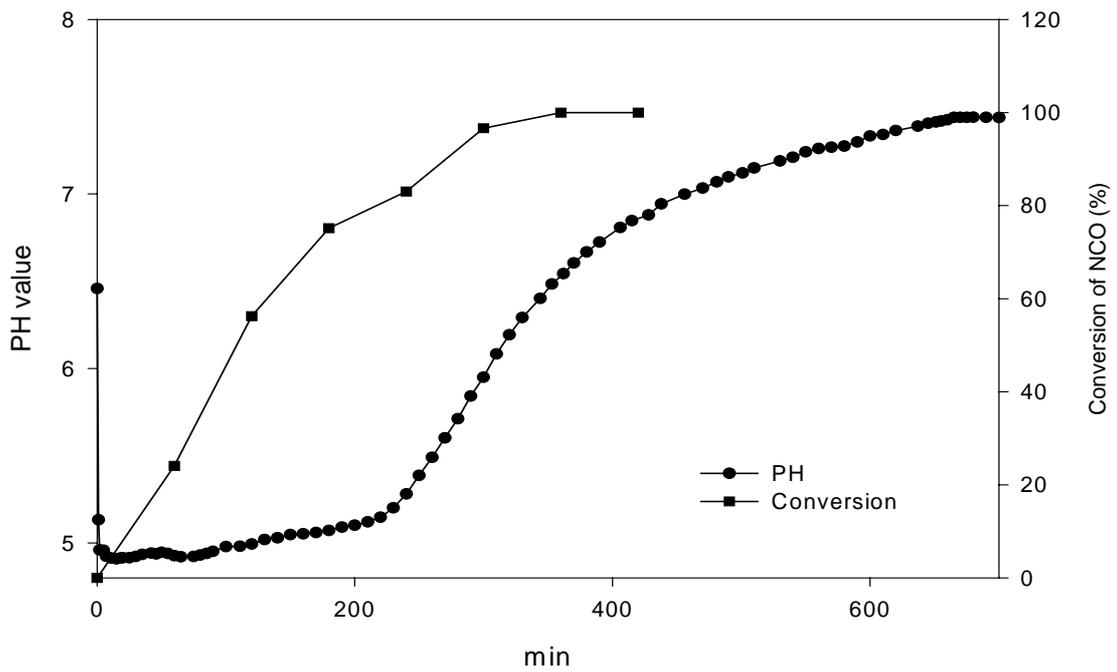


圖 4.11 交聯劑加在純水中，45°C下觀察其 PH 值的變化

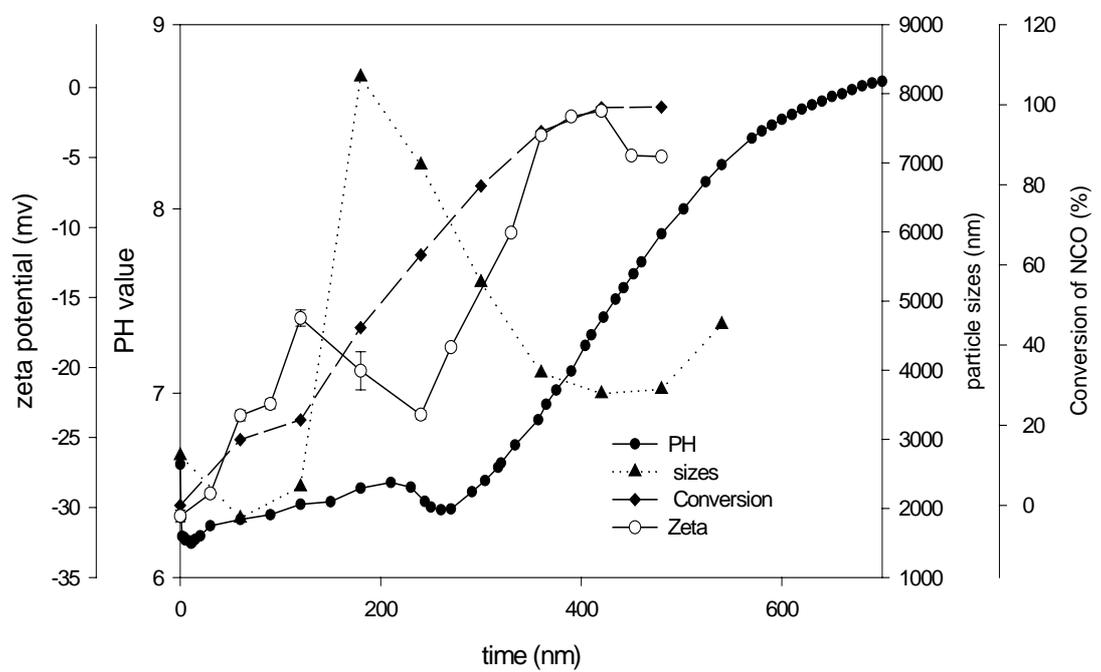


圖 4.12 45°C 水解反應下，對 PH、顆粒、NCO 轉化率及表面電位的影響

4.6 在水性 PU 系統下界面活性劑的影響

4.6.1 界面活性劑對其 NCO 反應的分析

圖 4.13 中是 80°C 下，在水性 PU 的系統中三種不同做法下，對其 DA-L 反應的影響。當比較有、無界面活性劑的影響，由圖知有添加界面活性劑的系統中，其 NCO 的轉化率會比較低，因為多了界面活性劑將 DA-L 的 NCO 官能基給包覆住了，使得 NCO 碰到水的機率下降，NCO 轉化率會較沒有界面活性劑保護的系統低。

然而在界面活性劑的加入的系統中，又有分為 DA-L 和界面活性劑、水性 PU 一起乳化與界面活性劑和 DA-L 加水先乳化再加入水性 PU 中兩種不同的做法。由圖中的 NCO 轉化率的比較下，我們發現前著的轉化率比較高，這是因為前者是一起乳化，如此界面活性劑可能不僅包到 DA-L，也有可能將 PU 和 DA-L 一起包覆住，使得 DA-L 較易跟被同包覆在一起的 PU 反應，但隨著時間的增加，界面活性劑的穩定度下降，DA-L 的 NCO 官能基會慢慢跑出來跟水性 PU 中的水及沒被包覆在一起的 PU 做競爭反應，然而由 4.1 節的結果知水對 NCO 的反應速率是比 PU 快，所以 NCO 轉化率會一直上升；至於對後者的做法而言，界活性劑大部分只能包覆住 DA-L，而沒有將 PU 也包在一起，所以在界面活性劑還穩定時，幾乎是沒有跟 PU 反應的機會，一直到界面活性劑的穩定度下降，NCO 才會慢慢跑出來跟水性 PU 的水及 PU 做競爭反應，如此它的 NCO 反應的轉化率會較前者低。

並且我們發現界面活性劑加入與否其反應曲線不一樣。沒有界面活性劑的系統，曲線沒明顯的轉折點；有界面活性劑加入的系統，反應速率似有先減速再增加的趨勢，在 20min 後反應曲線有個轉折點，此時曲線斜率增加，推測這是由於界面活性劑對包覆住 DA-L 的穩定度下降了，因此造成破乳情況，使得 DA-L 從界面活性劑中慢慢跑出來與外面的水及 PU 反

應，而且 NCO 對水的反應較快速，造成此時 NCO 轉化率開始急速的上升。上述的結果由 IR 圖中也可相同的印證。

圖 4.14 是 DA-L 加入水性 PU 的系統，在 80°C 下反應 50min，三種不同做法下的 IR 吸收光譜。有添加界面活性劑的情況下其在 2270 cm^{-1} 處 NCO 吸收峰相對於 2900 cm^{-1} 處 CH_2 吸收峰的含量分別為 0.0428 (沒預混) 及 0.0437 (有預混) 比沒添加的為 0.040 含量多，這可說明有加界面活性劑的系統下，因為界面活性劑將 DA-L 包覆住，使得 DA-L 和水反應的速度減緩了，並且 DA-L 和水反應的速度比和 PU 反應的速度快，所以有添加界面活性劑的狀態其 NCO 的相對剩餘量會較多；比較同樣又多加界面活性劑的情況下兩種不同做法的情形，我們可看出先將交聯劑和界面活性加水乳化後再加入水性 PU 的情況下其相對的 NCO 剩餘含量為 0.0437，是較 DA-L 加界面活性劑、水性 PU 一起乳化後，其剩餘的 NCO 相對含量 0.0428 多，此結果與滴定數據的趨勢是相吻合的。

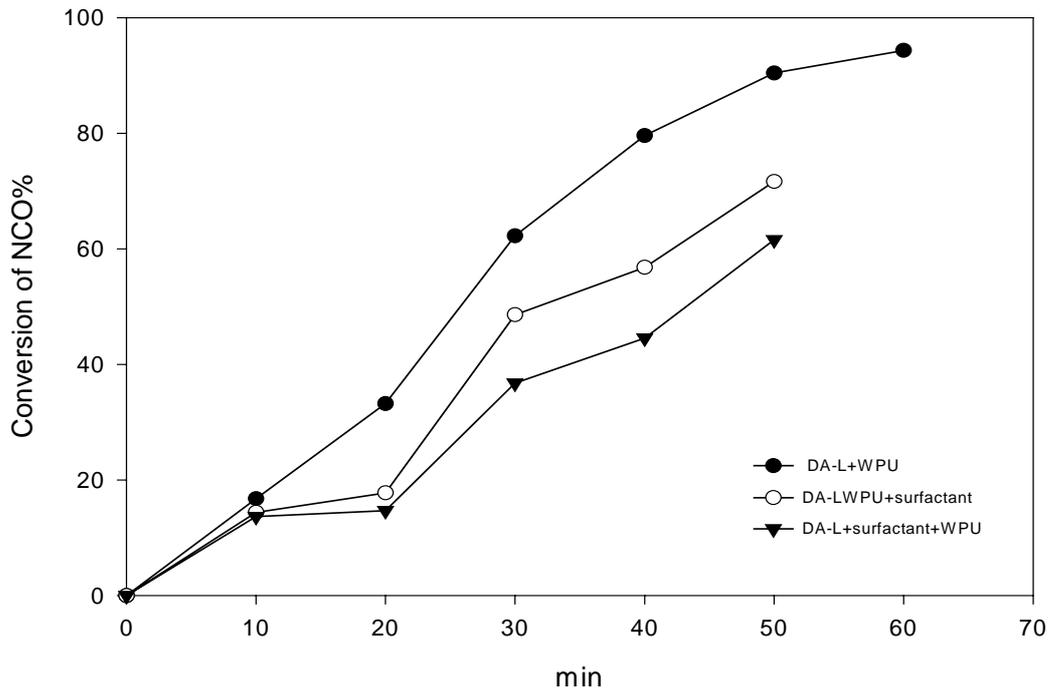


圖 4.13 交聯劑加入水性 PU 中三種不同做法對其 NCO 轉化率的影響
 (註 DA-L+WPU+surfactant: 沒預混; DA-L+surfactant+WPU: 有預混。
 其中 WPU 為水性 PU, DA-L 佔水性 PU 的 5%)

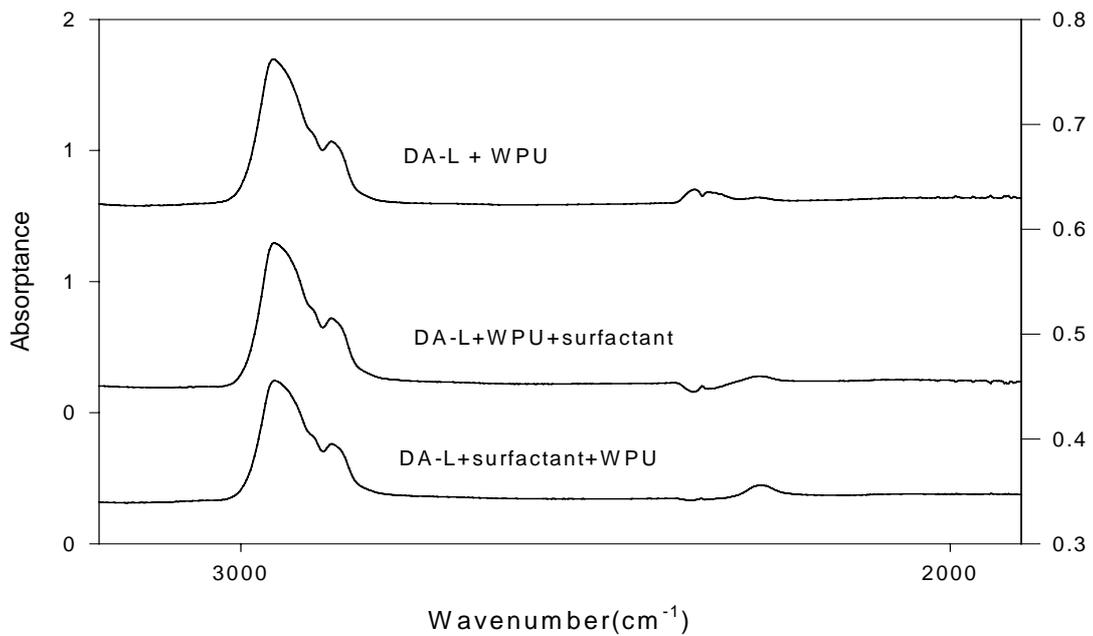


圖 4.14. 三種不同做法下, 造成其剩餘 NCO 相對含量的變化。
 反應溫度為 80°C, 時間為 50min

4.6.2 水跟水性 PU 系統對其界面活性劑的比較

圖 4.16 和圖 4.6 是 80°C 下反應，DA-L 加入水及水性 PU 兩種不同系統中，有、無界面活性劑的加入，對系統中 NCO 轉化率的影響。由此兩圖中發現 DA-L 在水中時 30min NCO 可消耗完，然而水性 PU 中需 60min NCO 才可消耗完。對於加入同樣量的 DA-L 在這兩種不同的系統中，在水性 PU 系統中由於系統多出了一半的 PU 及減少了一半的水可以和 DA-L 反應的，因此在這個系統中由於水減少有稀釋的作用存在，並且 DA-L 與 PU 的反應比與水慢，因此造成 DA-L 在水性 PU 中的 NCO 轉化率較在水中低。

並且比較水及水性 PU 系統中，有、無界面活性劑造成系統 NCO 轉化率的變化之差異性。由圖中發現 DA-L 在水的系統中，有、無界面活性的加入比水性 PU 中的 NCO 轉化率差異性明顯。此原因在於 DA-L 加入水中，當有界面活性劑加入時，因為 DA-L 多了一層保護，因此有界面活性劑的加入時的 NCO 轉化率明顯較沒界面活性劑加入低；然而在水性 PU 系統中，因為 DA-L 會跑至 PU 顆粒內，因此本來就會得到 PU 顆粒的保護，然而此時若在加入界面活性劑要去包覆 DA-L，則就不會像在水系統下有明顯的降低 NCO 轉化率。

然而我們發現沒加界面活性劑的情形下，不管是在純水和水性 PU 的系統下，剛開始反應並不是最快，在純水的系統下，反應從 10min 後開始加速；而在水性 PU 的系統下，反應從 20 min 後開始加速，但是由圖 4.15 中無水 PU 加 10% DA-L，在 110°C 反應的情況下，此系統是 OH 基過量的狀態，所以反應完成後 NCO% 的轉化率僅達 80%，並且我們發現其反應曲線是剛開始就加速，直至反應時間 150min 後其 OH 的含量快完了，則 NCO% 的轉化率增加極微。所以我們可以知道在含水的系統下，反應不會一開始就加速，此即為 NCO 水解的效應，因為水解反應一開始當 NCO 與

水反應成羧酸時反應速度較慢，但當羧酸很快分解成胺跟 CO_2 ，胺在跟 NCO 反應此反應的速率才會加快。

4.6.2 溫度效應的影響

圖 4.16 是 DA-L 加入水性 PU 的系統中，無界面活性劑及有界面活性劑（沒預混及有預混兩種情況），在不同反應溫度下，對其 NCO 反應的影響。DA-L 不僅會跟水還會跟 PU 反應，由圖中知不管任何溫度，有界面活性劑的保護下其 NCO 轉化率都是較低的，代表界面活性劑有抑制水解效應。且在同一反應時間下，溫度越高則 NCO 反應的轉化率越高，代表溫度越高 DA-L 與水性 PU 反應越快。

在水性 PU 系統中，不管溫度為何界面活性劑的加入與否對 NCO 轉化率的影響都較無 PU 的系統不明顯。這是因為水性 PU 系統下，就算沒界面活性劑的加入，其 DA-L 也會跑進去 PU 顆粒內，減低水解效應。

對應之前在水的系統中，我們發現在 45°C 下加入界面活性劑來改善水解情形是最不明顯的，而在水性 PU 的系統下卻以 65°C 最不明顯。這是因為 PU 與 DA-L 在 45°C 下反應極慢，使得雖然 DA-L 跟 PU 同包覆在一起，本來彼此相靠近應該較易反應，但卻由於 PU 與 DA-L 在 45°C 下反應極慢，造成 DA-L 只能與水含量僅有 DA-L 加在純水系統中一半的水反應。然而 PU 與 DA-L 在 80°C 下的反應是較 65°C 快一些，但是 DA-L 與水的在 80°C 下的反應是較 65°C 下快很多，如此才會造成 65°C 下有無加界面活性劑之間的差別較 80°C 及 45°C 不明顯。

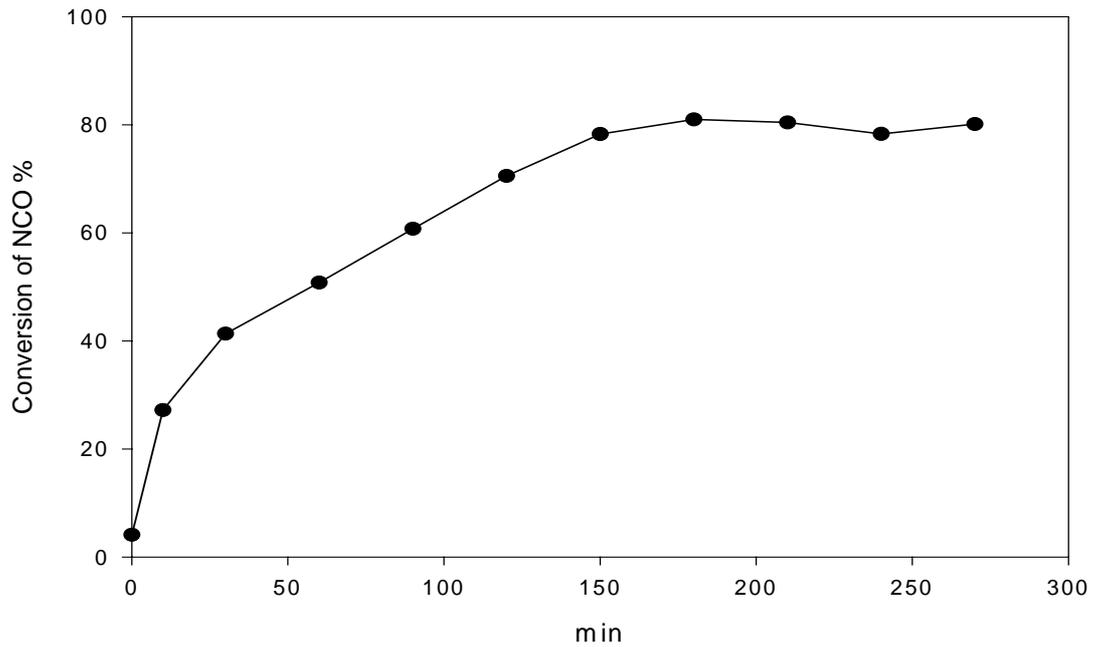


圖 4.15 無水 PU 在 110°C 反應的系統中，反應時間對其 NCO 轉化率的影響

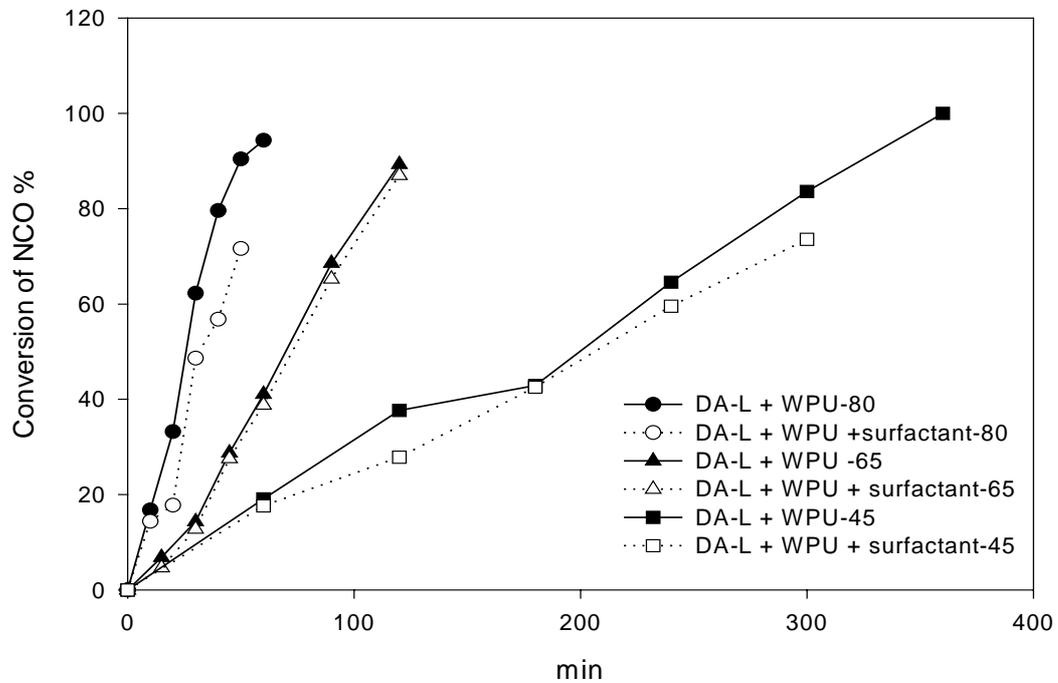


圖 4.16 交聯劑加入水性 PU 的系統中，有無添加界面活性劑及不同溫度下對其 NCO 水解情形

第五章 熱學性質分析

聚氨酯彈性體在固態狀態下使用，在各種外力作用下所表現的機械強度是其使用性能最重要的指標。機械強度主要取決於化學結構的規整性、大分子鏈的主價鍵、分子間的作用力和大分子鏈的柔韌性。在我們的系統中，為了要有足夠的機械性質，所以在水性 PU 中加入交聯劑，藉由交聯反應結構的形成可增加其交聯度、分子量及分子鏈間的吸引力，以至於其鏈段的運動較不易，T_g 點會增高，同時提昇其熱學、機械性質；但交聯度的提高反而會降低其結晶效應，結晶度下降又會減低機械強度，增加材料的伸長率，如此我們要視其目的為何，在彈性與強度之間取得平衡。

並且我們的系統中，由於所用的交聯劑為多異氰酸酯類，異氰酸酯中的 NCO 基反應性強，不僅與 PU 產生交聯反應，且易與水反應，然水解反應是副反應，會造成 NCO 基不必要的耗損，如此能跟 PU 產生交聯的 NCO 基將有不足的可能，另一方面水解發生在主鏈上的 NCO 或酯基則會斷裂主鏈，造成分子量降低，拉伸強度及伸長率急速下降⁽⁷⁷⁾，因此對於水性 PU 系統而言，水解效應是需要避免的。為了要克服此問題，我們添加複合型的界面活性劑來將 DA-L 包覆，減少和水直接碰在一起的機會。

由於系統中的機械性質，與其結晶度、交聯度及水解程度，是有密切的關係，所以要先將結晶度及 T_g 點加以探討。我們利用 DSC 中測得的再結晶放熱量做結晶度的分析；另外以 DMA 求得 T_g 的變化，來間接判斷其分子量和交聯度改變；合併前一章所討論的水解及與 PU 的反應情況，作為探討拉伸機械性質的影響原因。

5.1 系統中的結晶分析

PU 同時含有軟段和硬段，然而硬段與軟段皆有可能會產生結晶。在 PU 的結構上含有胺基甲酸酯，於是鏈段上有 C=O (ester group) 與 N-H

鍵結，鏈段間藉由 C=O 與 N-H 氫鍵的吸引規則性排列，而產生結晶，此為硬段結晶。所以在同時含有軟段及硬段的 PU 鏈段上，其硬鏈段之間的氫鍵會促進硬鏈段的取向和有序排列，有利於微相分離，則易產生結晶；但軟鏈段與硬鏈段間（當軟鏈段含量較多）的氫鍵會使硬鏈段混入軟鏈段中，影響微相分離，且較不易結晶⁽⁷⁷⁾。我們將所使用的未交聯的水性 PU（商品名 U54）利用 DSC 測得其融熔熱為 52J/g，再結晶熱為-41J/g；然而對於我們的系統中還有交聯劑(DA-L)的加入，於是由於交聯反應的產生，則分子結構中將引入網狀結構，會增大分子之間的距離、降低分子間的作用力，如果要緊密規則性的排列將會較困難，從而影響微相分離，造成其結晶度的下降。

另一方面，我們知道在水性 PU 加交聯劑的系統中，由於 DA-L 會跟水反應也會跟 PU 反應，前者會形成聚脲 (Polyurea)，而跟 PU 反應會形成網狀結構體，然而由於尿素基團含兩個 N-H 鍵，相較於氨基甲酸酯只含一個 N-H 鍵結，其氫鍵吸引的數量會較多，因此造成其分子間吸引力強⁽⁵⁶⁾，反而可能有利於結晶。

本研究中，加入界面活性劑來改善水解問題。其中界面活性劑的添加方式不同及及乾燥溫度不同的做法下，將對結晶度有不同的影響。

5.1.1 結晶度的量測

在一般利用 DSC 測得其結晶度，都會利用所測得的融熔熱佔 100% 結晶的融熔熱的比例，當作其結晶度。然而在這裡我們真正的結晶度大小並無法測出，除了因完全結晶的樣品並不可得外，也因為交聯的樣品中添加了聚脲等不可知的變數，但是所量測到的結晶放熱量的值應仍正比於結晶度，因此以結晶放熱量作為比較相對的結晶度大小。

至於選擇降溫時的放熱量，而非升溫時的放熱量，則是因為對於我們

系統而言，希望得到這個因交聯而產生的真正材料狀態，及為了要消除加壓製作樣品時的熱歷史，而取得平衡狀態時的結晶度，因此我們選擇取再結晶所放出的結晶熱作為比較結晶度的依據。圖 5.1 是典型的 DSC 試驗圖形，為水性 PU 加 DA-L 在 45°C 下乾燥的 sample，利用 DSC 以 10°C/min 升溫至 100°C，在降溫後所測得的結晶放熱量。其結晶放熱量即為圖中波峰溫度為 14.560°C 的那個再結晶放熱量所示，為 -27.916J/g。在此做比較結晶度大小時，將取其值的量而不考慮其正、負號。然而 Lee 等提出，由聚醚二醇所合成的 PU，其軟段的熔融溫度為 25°C；硬段的熔融溫度為 200°C⁽⁷⁸⁾。而我們系統的水性 PU 的軟段是聚酯型，一般聚酯本身的熔融溫度有約 50°C 附近的，因此我們判斷我們系統中此波峰應為軟段中聚酯的結晶。

5.1.2 乾燥程序對結晶度的分析

5.1.2.1 室溫乾燥對結晶度的影響

我們首先建立一個比較的標準值。依一般成膜程序，水分乾燥是室溫下進行，而圖 5.2 即為室溫下乾燥，不同 DA-L 含量及做法對其結晶度的影響。圖中方法 A 是指無水 PU 的系統，而方法 B、C 及 D 則均為水性 PU 的系統，其差異性則在於加壓成膜的壓力及後續熟化的溫度。在 DA-L 含量對結晶度的影響方面，我們發現 DA-L 的含量越多，則使得分子間的交聯點增加，交聯密度也將增加，進而妨礙鏈段之間彼此靠近，靜電作用力減弱，氫鍵難以形成如此要使分子間緊密排列較不易，造成其結晶度降低；所以 DA-L 含量為 5% 的樣品結晶度較含量 3% 為低。

此外由圖中我們可清楚看到無水 PU 系統的結晶熱，分別在 DA-L 含量為 5% 及 3% 下為 -26.3J/g 及 -32J/g，相較於水性 PU 系統中其至少為 -29J/g 及 -34J/g 以上，所以水性 PU 系統的結晶度較高，此原因在於無水 PU 沒有水解問題，而水性 PU 會水解而產生聚脲，造成分子間的吸引力較大，所

以結晶度較高。

在均為水性 PU 的系統中，我們比較於方法 B 與 C，知道兩者均在室溫乾燥與 70°C 活化，後者繼續再經歷 90°C 的熟化過程，如此使其反應完全，交聯度也較 B 的樣品為高，所以結晶度較方法 B 為低。至於方法 D 的熱壓壓力遠較方法 B 與 C 為高，造成此時自由體積較小，NCO 較不易擴散，則交聯反應進行較慢，因此交聯度較低，另一方面高壓系統下分子距離較近，作用力增強，也促使結晶區域的出現，兩者合併作用的結果，使得其結晶度最高，尤其是在 DA-L 含量為 5% 下其結晶度與 3% 的情形幾乎相同，明顯高於其他做法。

5.1.2.2 界面活性劑對結晶度的影響

圖 5.3 為水性 PU 系統中經由 80°C 下乾燥有、無界面活性劑對其結晶度的影響。其中 E 代表未加入界面活性劑的情形，而 F、G 則分別代表沒有預混及有預混界面活性劑和交聯劑的情形。如圖所示我們發現做法 G 的結晶度最大，而做法 F 的結晶度最小。在做法 E 及 F 中其 DA-L 含量為 5% 及 3% 中的再結晶熱約為 -28J/g 及 -30.5J/g，而做法 G 中則達到 -30.3J/g 及 -33.3J/g。

這是因為做法 G 中，界面活性劑只將 DA-L 包覆住，造成 NCO 基的聚集，並且因在 80°C 下乾燥，乾燥快速而使 NCO 較不易擴散出去，所以不但交聯度降低，而且產生交聯的區域較集中在某些區域，造成整個結構中可結晶的區域變大，所以結晶度最高。而在做法 F 中，因為界面活性劑同時將 DA-L 及 PU 包覆在一起，因此 DA-L 較易跟 PU 反應，尤其在高溫下乾燥會造成交聯度最高，所以方法 F 的結晶度最低。但對於做法 E 中，因為沒有界面活性劑對 DA-L 的包覆保護，使得 DA-L 散亂的分佈在 PU 鏈段與水之間，交聯區域混亂，因此其排列較沒規則性，然而此方法由於

水解所產生的聚脲較多，但在此時影響不大，因使得做法 E 的結晶度不高。

比較圖 5.2 與 5.3，可看出在做法 E 及 F 的結晶度是比室溫乾燥下的水性 PU 系統為低，這是因為其交聯度較高的因素，且在 DA-L 含量為 3% 下其結晶度甚至還比同樣是 3% 的無水 PU 系統低。而 DA-L 含量對結晶度的影響中，因 DA-L 含量為 5% 的交聯度較高所以結晶度較 3% 低。

5.1.3 乾燥溫度效應對結晶度的影響

5.1.3.1 未添加界面活性劑的情形

圖 5.4 為 E 做法下，其不同的 DA-L 含量及乾燥溫度對其結晶度的影響。做法 E 是 DA-L 直接加入水性 PU 中，因為沒有界面活性劑對 DA-L 的保護，NCO 較易跟水反應而消耗掉，會有嚴重的水解問題，然而水解問題產生將使得交聯度降低。由圖中得知室溫乾燥下的結晶熱高於高溫乾燥（45°C 以上）的，這是因為室溫乾燥由於溫度較低造成 NCO 擴散至 PU 處的速度慢，所以交聯度較低所致。然而在高溫乾燥的比較中，其結晶熱是隨溫度的升高而增加，因為我們知道當溫度越高其水解的程度越嚴重，如此造成較多 NCO 跟水反應而消耗的量較多，則跟 PU 產生交聯反應的 NCO 基減少，其交聯度就越低，所以在 80°C 下的結晶度會是最高的。至於 DA-L 含量影響中，因為 DA-L 含量為 5% 的交聯度較高所以結晶度較低。

5.1.3.2 水性 PU 與交聯劑同時乳化的情形

圖 5.5 是 F 做法下，不同的 DA-L 含量及乾燥溫度對其結晶度的影響。此做法下是 DA-L 和水性 PU、界面活性劑一起乳化的做法，如此界面活性劑會將 PU 及 DA-L 一同包覆在一起，則 DA-L 容易跟同被包覆在一起的 PU 反應，造成此做法下有較高的交聯程度。由圖中我們得知，再結晶熱是隨溫度的升高而降低，以 80°C 乾燥的結晶度最低。因為此法中 DA-L 跟 PU

包覆在一起，如此當溫度越高其反應會越快，交聯度就會越高，而與水反應的比例就越低，然而造成其結晶度的下降，所以在 80°C 下的結晶度為最低。而 DA-L 含量為 5% 也因為交聯度較 3% 高，所以結晶度較低。

5.1.3.3 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的情形

圖 5.6 是 G 做法下，不同的 DA-L 含量及乾燥溫度對其結晶度的影響。此做法是 DA-L 加界面活性劑先跟水乳化後再加入水性 PU 中，此時由於界面活性劑將 DA-L 包覆住，因此會造成 DA-L 集中的問題。由圖中得知其再結晶熱是隨溫度升高而升高的趨勢，我們知道在 NCO 集中時，若其乾燥溫度較高，則此乾燥速率較快會使的 NCO 基不易擴散出來，如此能跟 PU 產生交聯的區域較小則交聯度較低，但造成沒交聯到而可產生的結晶的區域卻較大，所以結晶度較高；然而在低溫下乾燥，由於反應慢，使得被包覆的 NCO 基可慢慢擴散出去，因此較易散亂的分散在 PU 鏈段間，而造成其交聯度較高，而結晶度下降。所以此做法下以 80°C 乾燥下所造成的結晶度最高。且 DA-L 含量為 5% 的交聯度是較 3% 高，所以結晶度較低。

整體來說，交聯劑含量高，其交聯度會較大，造成結晶度最低。然而在 E、F、G 三種方法中，由於方法 G 的做法下，因為 DA-L 集中，造成結晶度高；然而在方法 F 是因為交聯度大所以結晶度低，在溫度效應上，方法 E、G 都是高溫下結晶度較高；但方法 F 中是高溫下，其結晶度會較低。但是其結晶度的變化其實皆不是說有很大的差異性，是因為系統裡的交聯程度並不很大，所以彼此間差異小。然而要分析機械性質，對系統而言，不僅跟結晶度有關，跟其交聯度也有密切關係，因此進而分析其 Tg 的變化。

5.1.4 DSC 測得的 Tm 分析

在 Tm 的分析中，一般 Tm 跟結晶度比較有關係，結晶度較高則 Tm 有較高的趨勢。高溫乾燥的三種方法中，乾燥溫度的不同對 Tm 的影響，如表 5.2 所示。在表中是利用 DSC 所測得的 Tm，我們發現方法 E 中，Tm 隨溫度升高而升高，乾燥溫度在 80°C 的 Tm 最高；方法 F 中，Tm 隨溫度升高而降低，乾燥溫度在 80°C 下的 Tm 最低；而方法 G 中，80°C 乾燥下的 Tm 最高，但是此時 65°C 的 Tm 卻稍微低於 45°C。然而我們發現大致上 Tm 是隨結晶度的升高而有較高的趨勢。

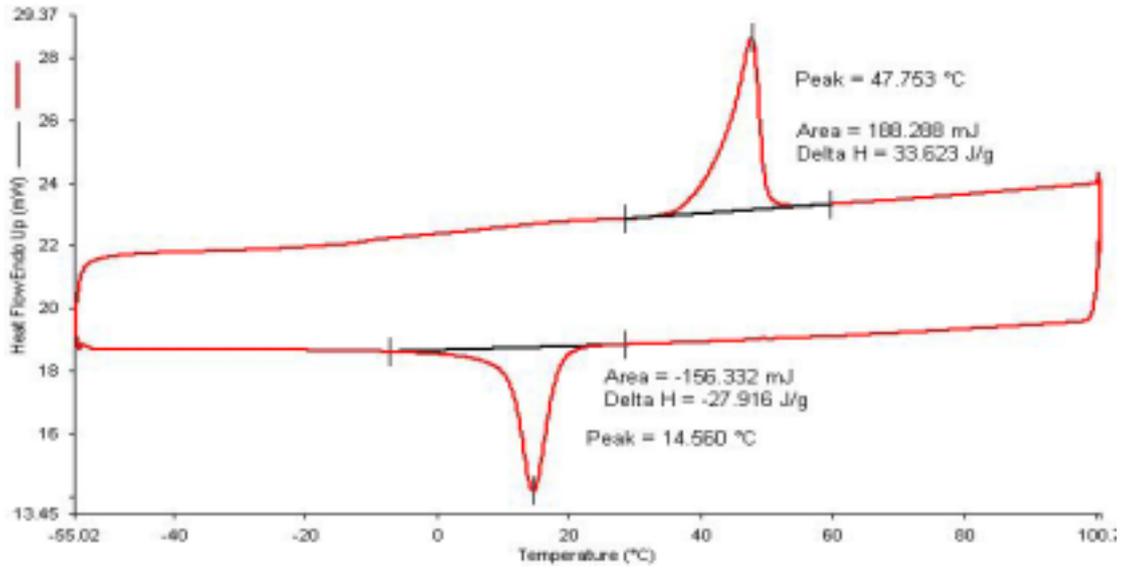


圖 5.1 利用 DSC 以 10°C/min 升降溫，所測得的結晶放熱圖形

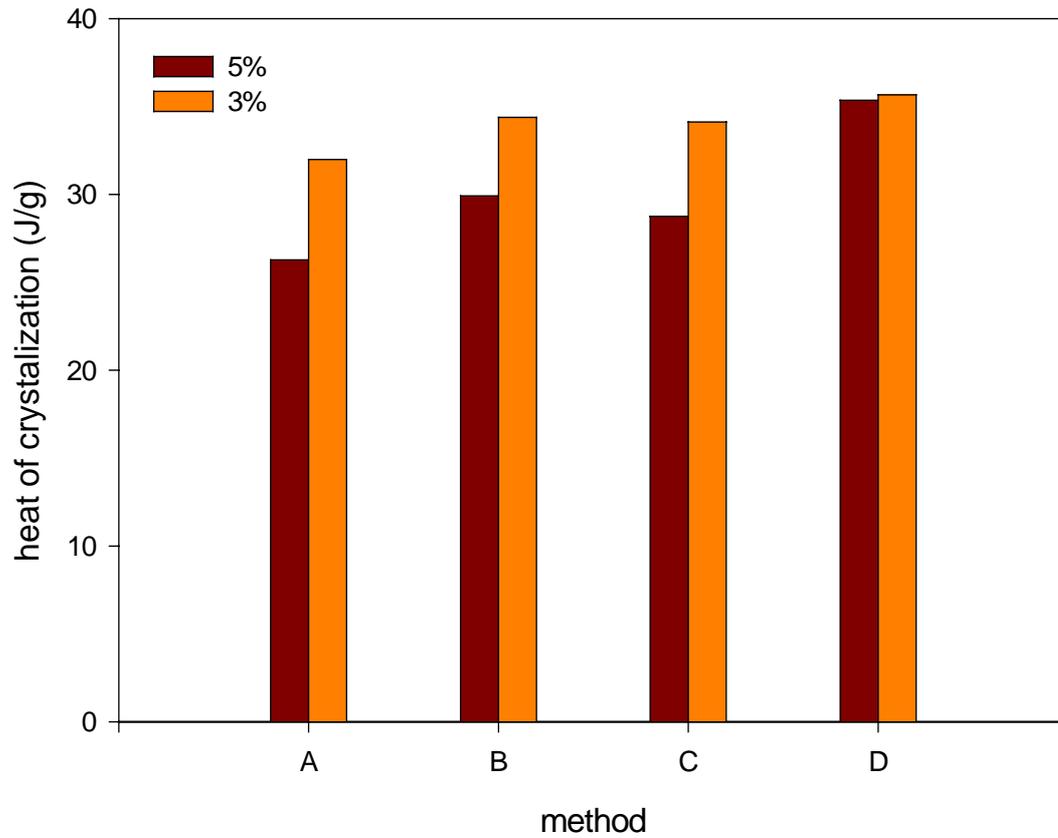


圖 5.2 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對結晶度的影響

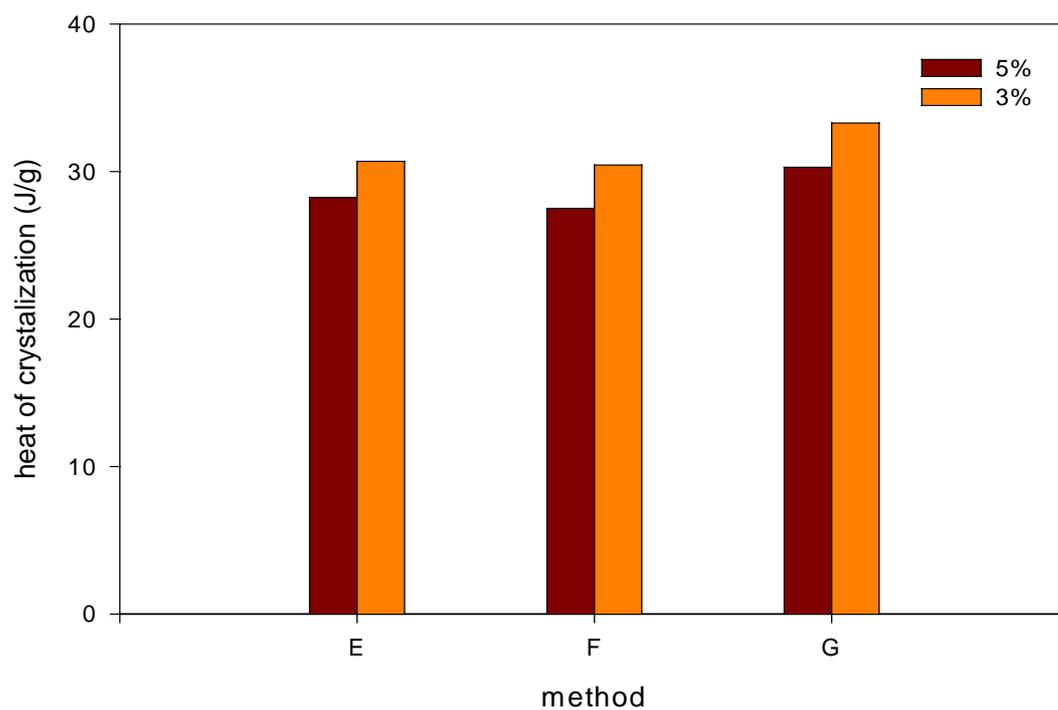


圖 5.3 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對結晶度的影響

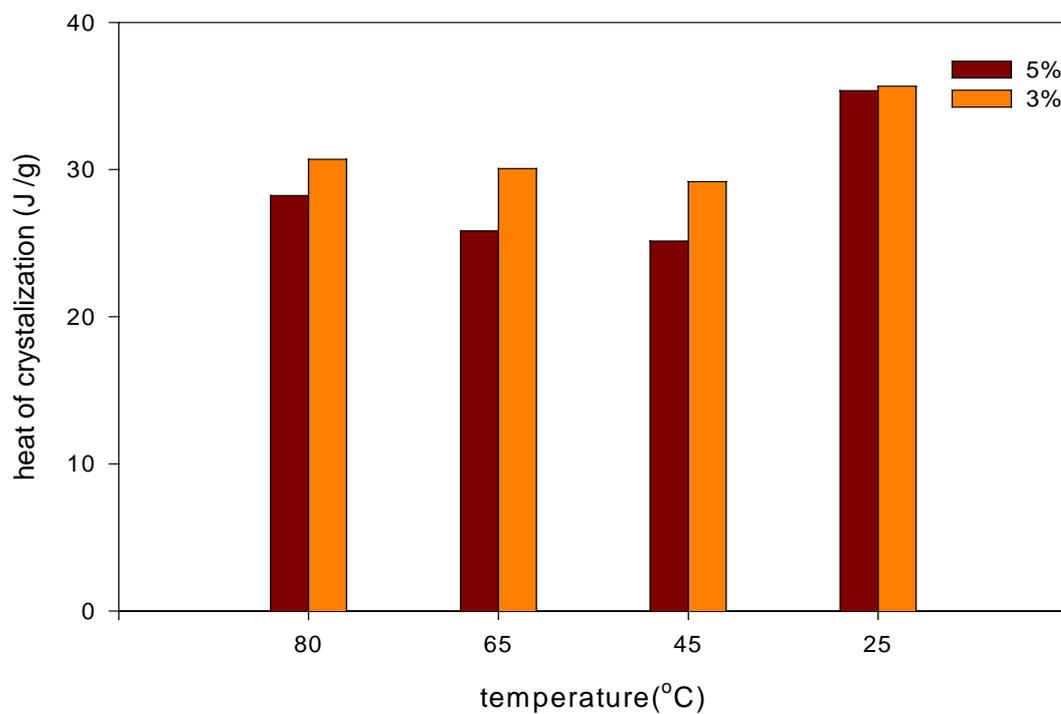


圖 5.4 未添加界面活性劑的做法下，溫度對結晶度的影響

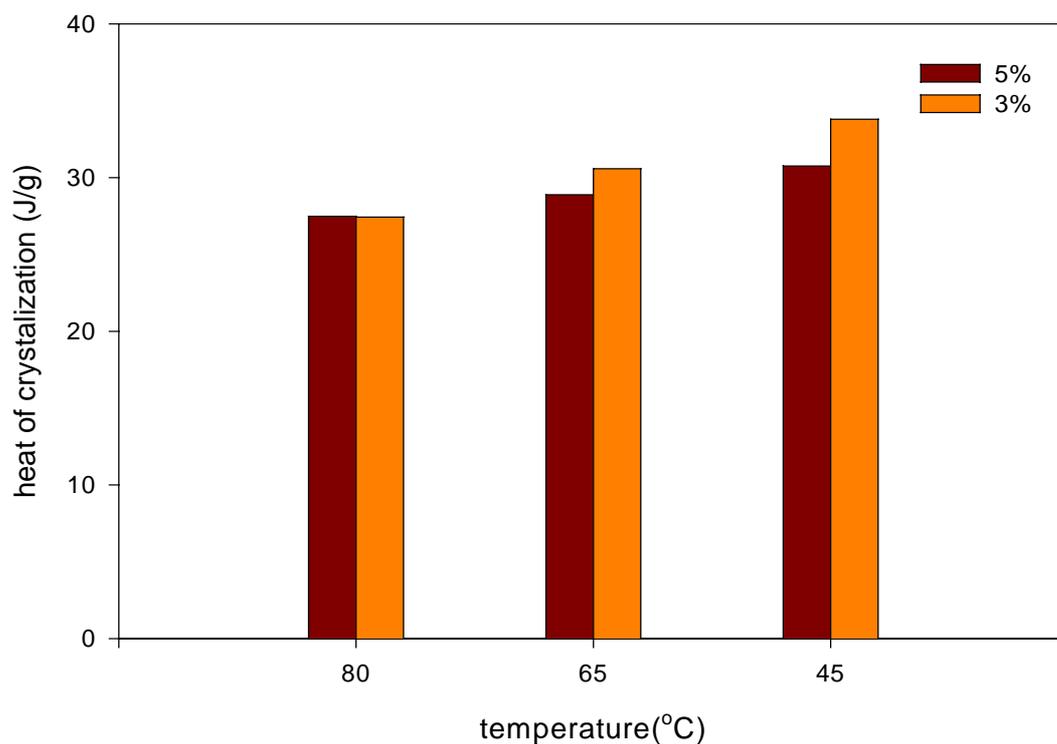


圖 5.5 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對結晶度的影響

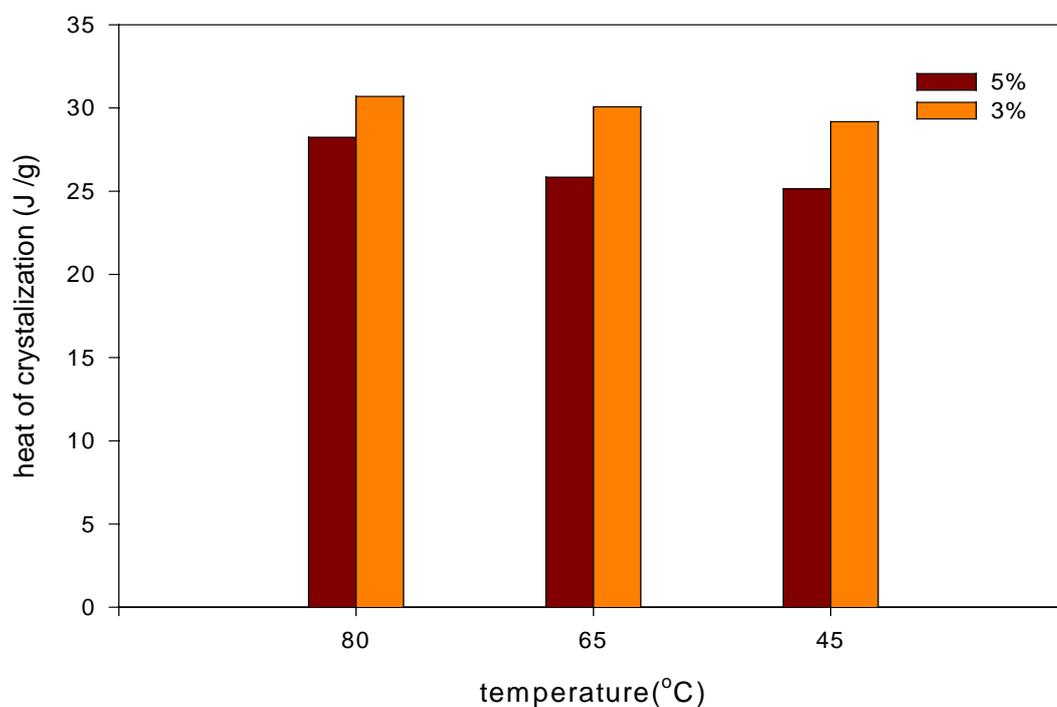


圖 5.6 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法下，溫度對結晶度的影響

5.2 玻璃轉移溫度的分析

一般來說交聯度越高，玻璃轉移溫度有較高的趨勢，因此也可藉由求得玻璃轉移溫度，來間接判斷交聯度的高低。因為由 DSC 的圖形不易判斷 Tg，所以我們採用 DMA 來測試，結果由其圖形中發現， $\tan \delta$ 的波峰並不是很明顯，而損失模數的波峰是比較清楚，所以我們取損失模數波峰的那點溫度作為我們的 Tg。

5.2.1 不同做法下之溫度效應對 Tg 的影響

我們製作 sample 的過程中，會因不同做法及乾燥溫度而形成交聯度高低的差別。圖 5.7 為未添界面活性劑的系統中，不同的乾燥溫度對其 Tg 的影響。由圖中可看乾燥溫度為 80°C 下的 Tg 是明顯較低，這是因為此系統沒界面活性劑的加入，高溫下水解效應較明顯，所以高溫下交聯度較低，造成 Tg 也越低。

圖 5.8 為交聯劑、界面活性劑及水性 PU 三者一起乳化的系統中，不同的乾燥溫度對 Tg 的影響。從圖中我們得知 Tg 隨乾燥溫度升高而升高，以乾燥溫度為 80°C 下的 Tg 明顯最高。造成此結果是因為此系統下，有界面活性劑的加入，水解效應較不明顯，且系統中交聯劑跟 PU 被界面活性劑包覆在一起，以至於溫度越高 NCO 越易與 PU 產生交聯反應，造成交聯度越高，Tg 點也就越高。

圖 5.9 為交聯劑與界面活性劑先乳化後，再加入水性 PU 的系統中，不同的乾燥溫度對其 Tg 的影響。由圖中發現在 80°C 乾燥下的 Tg 最低，造成的原因是因為此做法下，界面活性劑只包覆到交聯劑，如此在越高溫度下乾燥時，由於乾燥速度快，將造成 NCO 被集中，而不易擴散出來與 PU 反應，則交聯的區域較集中下，如此交聯度較低，Tg 也就越低。

表 5.1 是圖 5.7~5.9 的 Tg 的數據整理。其中在做法 E 及 G 中，理論

上應該溫度越低其交聯度會最高，T_g 點也越高，但是我們發現此兩種做法下都是 65°C 下的 T_g 點略高 45°C 一些。這種低溫時 T_g 降低的現象，可能是因為低溫時水解反應後段的脲化反應速率較慢，形成高分子的極性較弱，使得 T_g 下降；然而此兩種做法都是溫度越高其交聯度越低，所以在 80°C 下的 T_g 點最低。

在表中我們也發現，乾燥溫度在 80°C 下的方法 F 的 T_g 點明顯高於其他 sample 很多，所以方法 F 在 80°C 下的交聯度最高，應是沒有疑問的。

5.2.2 交聯度造成 T_g 及 T_m 之間的變化分析

在 T_m 的分析中，表 5.2 為不同做法及乾燥溫度下由 DSC 及 DMA 所測得的 T_m 的比較。當分析 DMA 所測得的 T_m 中，我們由表發現方法 G 的 T_m 是隨乾燥溫度的上升而上升，因此乾燥溫度在 80°C 下的 T_m 最高，而 45°C 下的 T_m 最低，與結晶度的趨勢相同。在方法 F 中的 T_m 在 80°C 下最低，但是最高的 T_m 卻是在 65°C。而方法 E 中，T_m 卻是在 45°C 下最高，65°C 下最低。

如此我們進一步比較利用 DSC 與 DMA 所測得的 T_m 之間的關係，我們發現 DSC 所測得的 T_m 是跟結晶度的趨勢幾乎是一樣。而利用 DMA 所測得的 T_m 跟結晶度的趨勢就沒像 DSC 這麼吻合。然而利用 DSC 所測的 T_m 中，唯一跟結晶度不符是在方法 G 的 T_m，竟是在 65°C 稍低於 45°C，但是在 DMA 中的方法 G 卻是剛好跟結晶度相符。不過大致上 DMA 與 DSC 所測得的 T_m 值其差異上並沒太大。

所以 T_g 點的升高，代表交聯度的增加，而交聯度的增加卻造成 T_m 的下降，結晶度的降低，因此 T_g 與 T_m 是相反的趨勢。

5.2.3 儲存模數的分析

儲存模數是表示一個材料的剛性，模數值越高其剛性越強。圖 5.10 是無界面活性劑的系統，乾燥溫度效應對儲存模數的影響。在圖中若以儲存模數曲線的轉折點即玻璃轉移溫度點來區分，我們發現在玻璃轉移溫度以前時，儲存模數是隨乾燥溫度越高而越低，乾燥溫度為 45°C 較低於於他其溫度，且 80°C 及 65°C 是較為接近，這或許是因為做無界面活性劑的做法下，乾燥在 45°C 的樣品其交聯度最高所以儲存模數最高，而隨乾燥溫度在 80°C 的交聯度最低，所以儲存模數較低；而當過了玻璃轉移溫度後儲存模數對於乾燥溫度效應就不明顯。最後當溫度達 T_m 點後，材料的剛性全轉成黏性，不具有儲存模數。

圖 5.11 為交聯劑、界面活性劑及水性 PU 三者一起入乳化的系統，乾燥溫度效應對儲存模數的影響。由圖中我們發現在玻璃轉移溫度前的儲存模數是隨乾燥溫度越高而越低，以 80°C 明顯最低，45°C 下最高，且三者溫度的儲存模數值差別很大。然造成 80°C 下的儲存模數最低，最因為此時儲存模數與結晶度較有關，因為 80°C 下的結晶度最低，所以儲存模數越低；然而過了玻璃轉移溫度後，儲存模數也是隨乾燥溫度越高而越低，但此時乾燥溫度 45°C 及 65°C 下的儲存模數很接近，這也是因為此時的儲存模數與材料的結晶度較相關。

圖 5.12 為交聯劑與界面活性劑先預混再加入水性 PU 的系統，乾燥溫度效應對儲存模數的影響。由圖中我們發現在玻璃轉移溫度以下，儲存模數在乾燥溫度為 65°C 較高於其他溫度，且 80°C 與 45°C 是比較接近；而在玻璃轉移溫度以上，儲存模數也是跟在玻璃轉移溫度前的趨勢一樣，且 45°C 及 80°C 幾乎是一樣的。然而我們知道在 45°C 下的結晶度最低，所以儲存模數有較低的趨勢。因此在交聯度與結晶度的相互影響下，對熱穩定性也會造成影響，如此我們將進一步探討熱穩定性。

5.3 熱穩定性的分析

圖 5.13 為 TGA 的分析中，sample 製作方式方法不同，對其熱裂解溫度的影響。由圖中知道沒加交聯劑僅有 PU 的 sample，熱裂解溫度最低，而有交聯劑加入的方法 E 與 F 的熱裂解溫度較高。造成此原因主要是純 PU 不具有交聯結構，所以鏈段間較易打斷，熱穩定性最差，其熱裂解溫度僅為 280°C；然而在有交聯劑加入的方法 B、E、F 的比較下，我們可知方法 B 因為沒有經過 90°C 下熟化，造成交聯度較低，熱裂解溫度也較低；然而在方法 F 是交聯度最高，因此其熱裂解的溫度也是較高，約可達 303°C。

在方法 E 跟 F 的比較中，方法 E 由於有水解效應，其交聯度會較方法 F 低，但是在 TGA 的分析中卻沒有明顯的差別，圖中顯示出兩者的熱裂解溫度非常接近，但還是可看出其方法 E 有略低的趨勢。所以交聯度越高其熱裂解穩度越高。而由文獻中得知，脲基的分解溫度較氨基甲酸酯高，而脲基甲酸酯跟縮二脲基都較以上兩者低的多，然縮二脲略低一點⁽⁶⁷⁾。因此做法 E 與 F 之間的差異性小，這或許是方法 E 雖有水解效應，交聯度會較 F 低，但水解產生的尿素基團較多，尿素基團的熱分解溫度較高於氨基甲酸酯，所以才會有如此的結果。

並且當 NCO 含量越高，熱穩定性不一定會增加。因為當 NCO 與 PU 產生氨基甲酸酯時，氨基甲酸酯的熱穩定性較好，因而樣品的熱穩定性提高；但是 NCO 含量過高，NCO 基就會與氨基甲酸酯基反應形成脲基甲酸酯，脲基甲酸酯的熱裂解溫度低，所以穩定性變差⁽⁶⁹⁾。

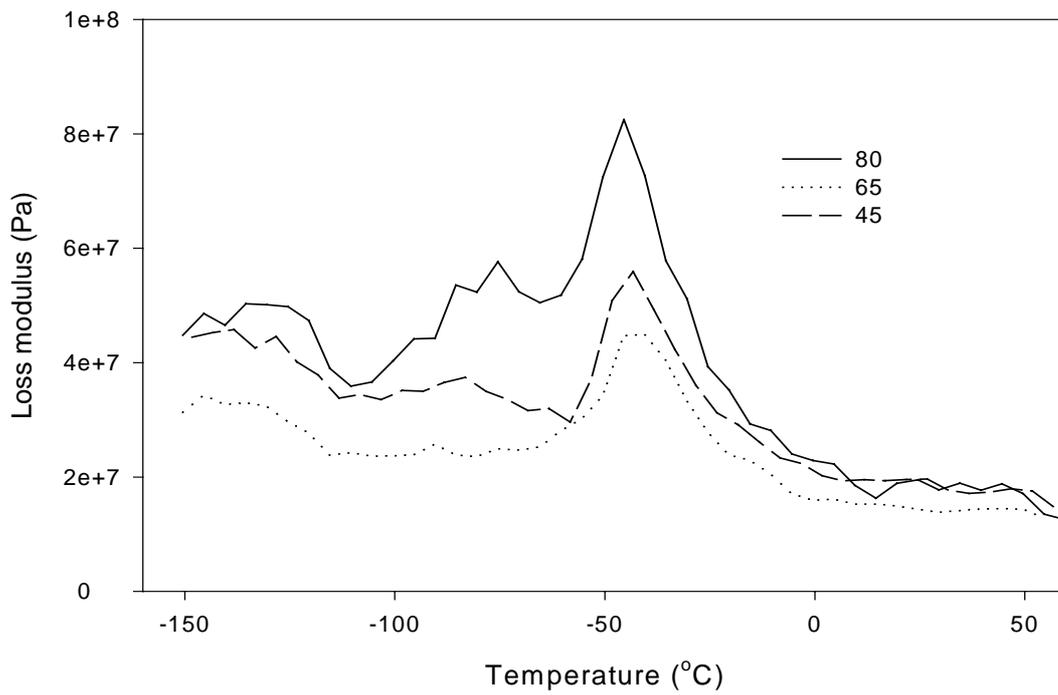


圖 5.7 未添加界面活性劑的做法下，乾燥溫度對 Tg 的變化

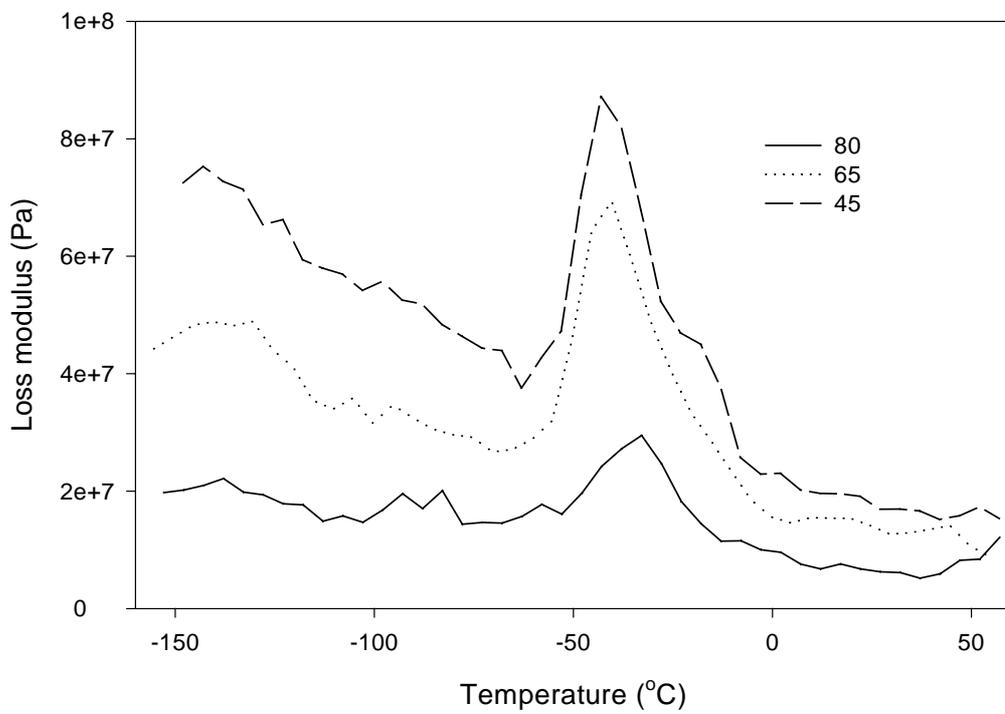


圖 5.8 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，乾燥溫度對 Tg 的變化

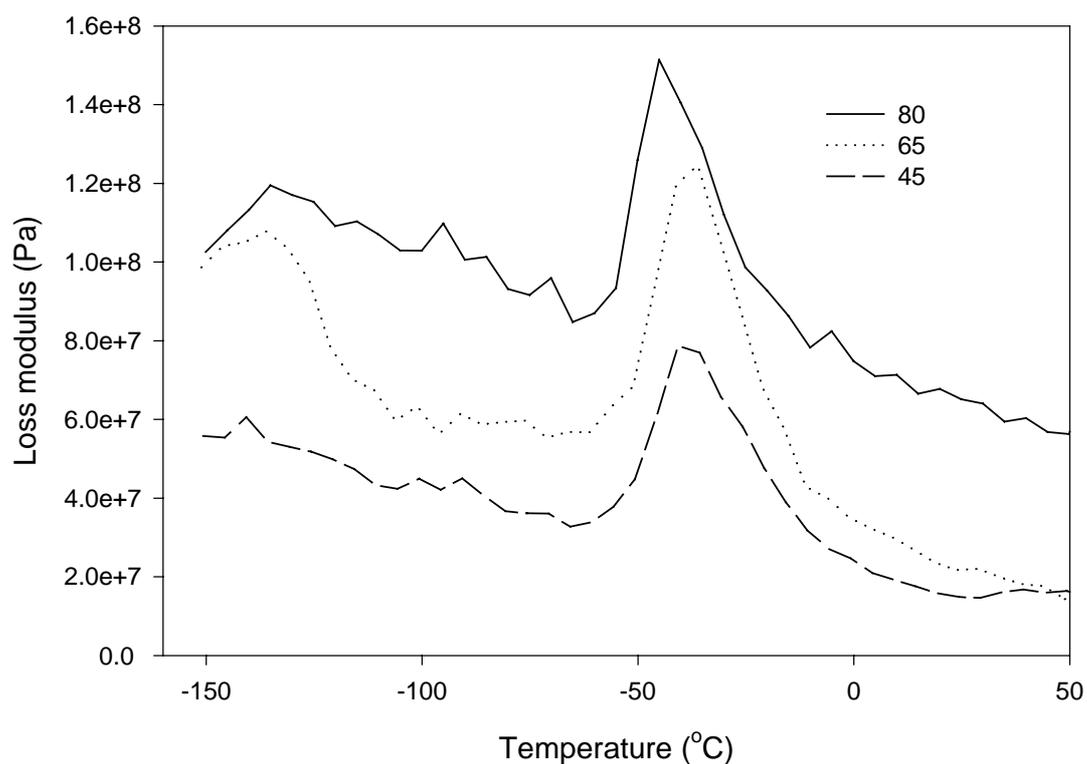


圖 5.9 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法下，乾燥溫度對 Tg 的變化

表 5.1 不同乾燥溫度及做法下，利用 DMA 所測的的 Tg。(取損失模數波峰那點) 此時 DA-L 含量為 5%。

乾燥溫度 \ 做法	E (°C)	F (°C)	G (°C)
80°C	-45.529	-32.885	-44.371
65°C	-42.501	-41.782	-37.460
45°C	-43.213	-41.603	-38.680

表 5.2 不同乾燥溫度及做法下，利用 DSC 及 DMA 所測得的 Tm 之比較。DA-L 含量為 5%，其中 DSC 的 Tm 是波峰的溫度；DMA 的 Tm 是 tan δ 急速往上升而不再降下的那一點溫度。

檢測儀器	做法	E	F	G
	乾燥溫度	(°C)	(°C)	(°C)
DSC	80°C	48.086	47.578	48.778
	65°C	47.915	48.079	48.086
	45°C	47.753	48.573	48.255
DMA	80°C	47.012	44.526	47.574
	65°C	45.25	47.797	47.368
	45°C	47.437	45.911	46.231

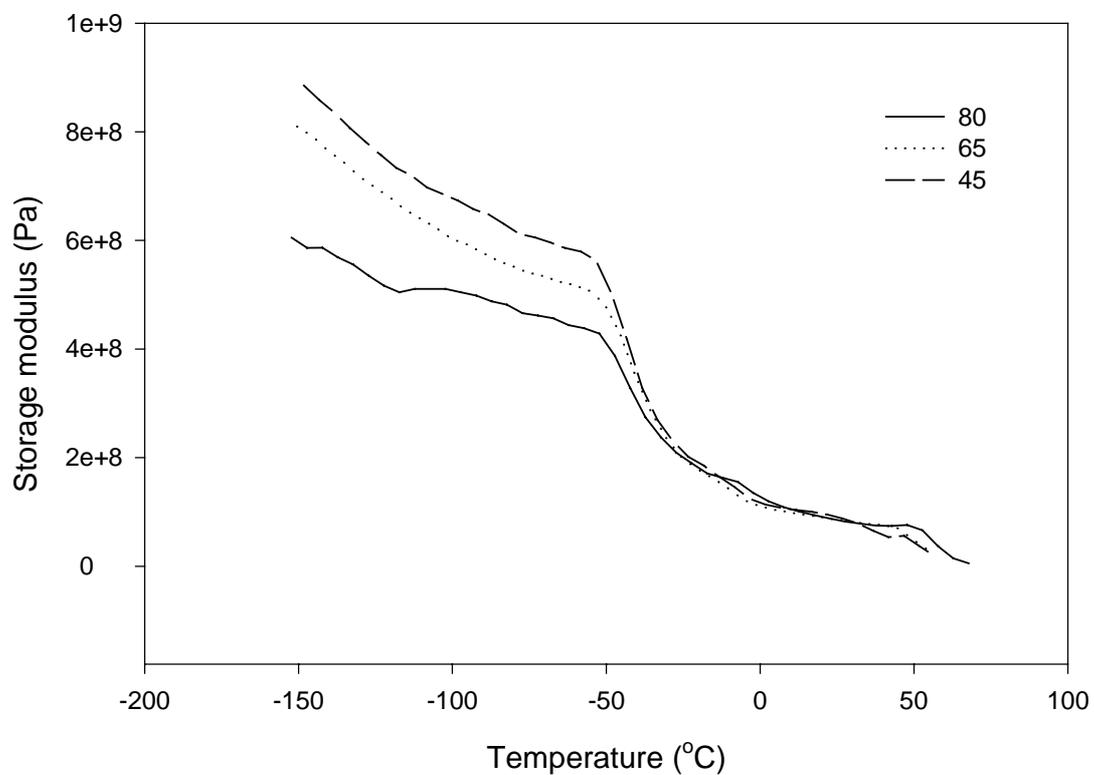


圖 5.10 未添加界面活性劑的做法下，乾燥溫度對儲存模數的影響

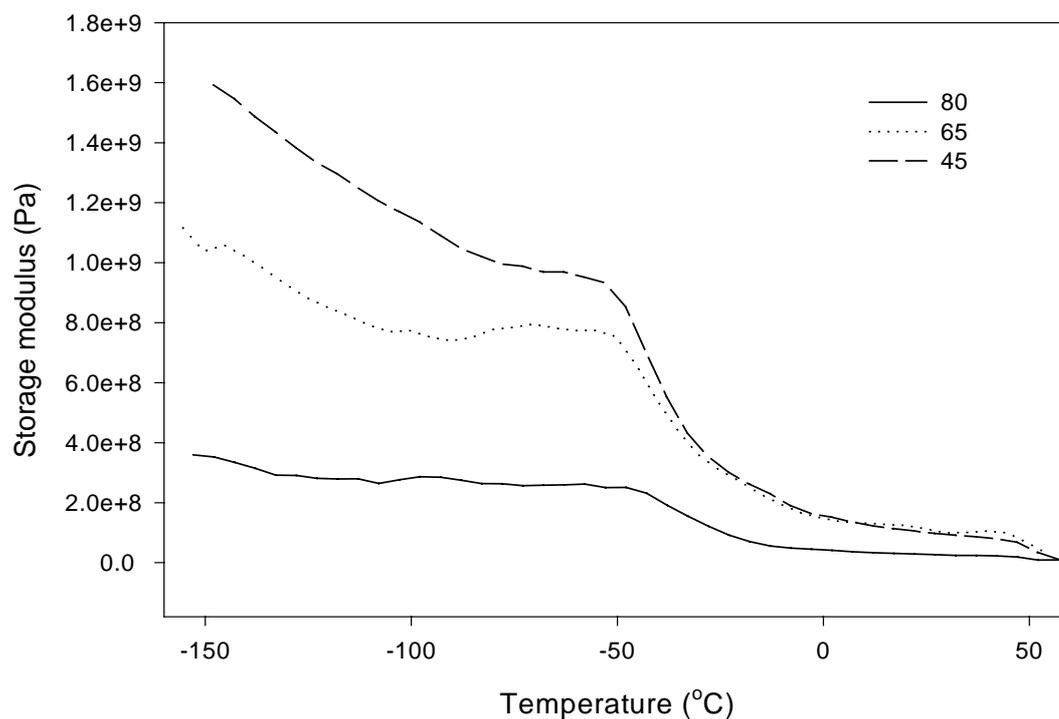


圖 5.11 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，乾燥溫度對儲存模數的影響

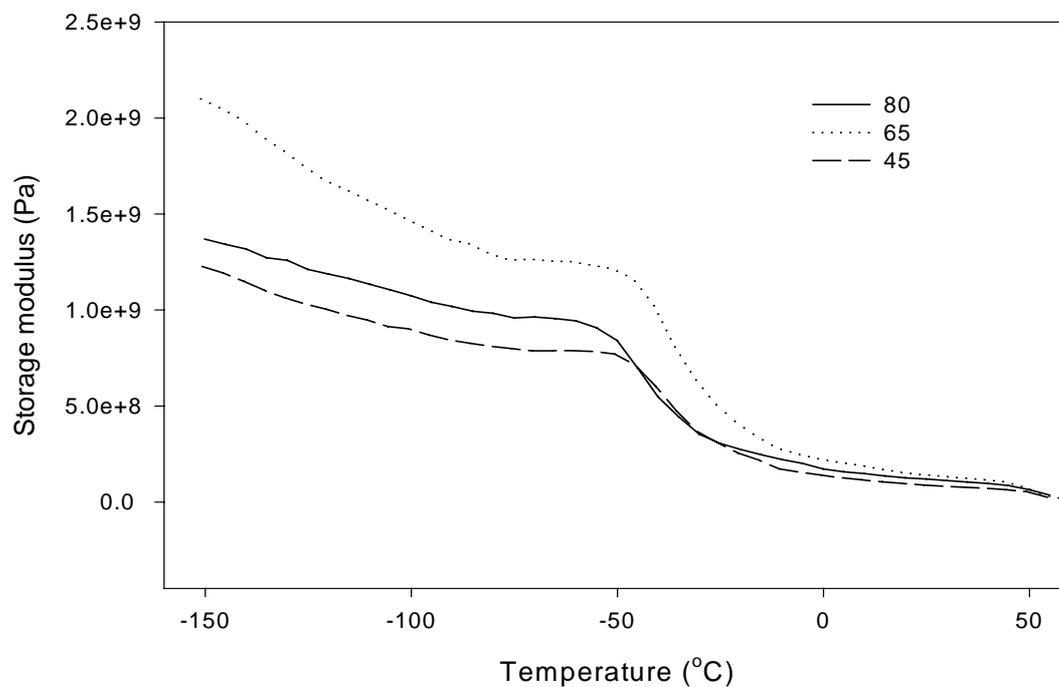


圖 5.12 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法，溫度乾燥對儲存模數的影響

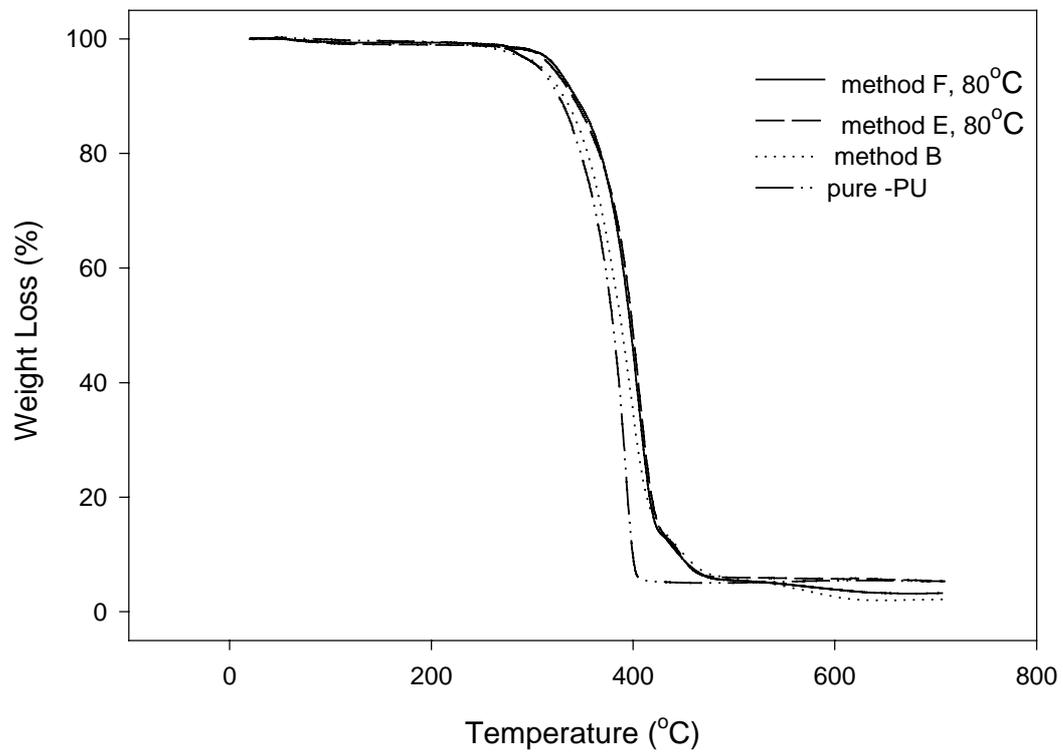


圖 5.13 做法不同對其熱裂解溫度的影響

第六章 機械性質分析

水解反應產生尿素，尿素具有兩個 N-H 鍵結，相較於氨基甲酸酯只有一個 N-H 鍵結，所以尿素的極性吸引力較強⁽²⁹⁾，機械強度及剛性較優於氨基甲酸酯。但是在我們系統中，產生水解使 NCO 失去交聯的效用或僅能形成小分子的交聯，造成無法形成 PU 高分子網狀結構體是最大的缺失，因此我們要避免水解效應的發生。另一方面，雖加入交聯劑能改善機械性質，但交聯劑的量也有一定的限制，當加入過量反而對機械性質將有不利的影响，因為過度的交聯，使大分子鏈的在外力作用下不易取向，並且乳液顆粒因交聯度過大而粒徑變大，成膜時融合性差，因而膠膜強度下降⁽⁷⁹⁾，如此過量的 NCO 造成它的拉伸強度反而降低，但加入太少又因為系統中有水解效應，所以將有交聯不夠的可能，因此交聯劑在量的控制上也是很重要的。

系統中還有一個問題，因為我們系統中的分散相是水，水在室溫下的蒸發速度慢，如圖 6.1 為不同溫度下其膜乾燥所需的時間，若在室溫下乾燥將需約 13 小時才能把水烘乾，但若提高溫度在 80°C 下乾燥將只需 1 小時即可完成乾燥。因此在乾燥問題上為了能減少乾燥時間，我們不惜提高溫度，但是提高溫度將更容易面對水解問題，我們由之前的滴定數據知，在 80°C 下乾燥 60min 的水解程度是最為嚴重，45°C 下乾燥 150min 的水解情形最為輕微，所以要加快乾燥時間，也有他的風險在，溫度高則有可能有水解問題在，如此交聯劑的含量若有不足的情況，將對其機械性質造成很大的影響。因此在相互抗衡的情況下，我們將加入界面活性劑來改善水解問題。所以說系統中膜的機械性質將與系統中有、無界面活性劑的加入及乾燥溫度效應下，造成其交聯程度、水解程度、結晶度的不同有關。

6.1 拉伸行為

圖 6.2 是拉伸測試其應力對伸長率的典型曲線圖，此圖為一典型的橡膠材料拉伸測試圖形。由圖的曲線知，剛開始應力隨伸長率的增加而增加，直到達圖中的 a 點處，應力開始下降，因此說材料發生了降伏，此時 a 點的應力稱降伏應力，所以我們要取材料穩定時的彈性模數，就取在 a 點之前的那個初始斜率。在降伏後應力不變而伸長率不斷增加，這種現象稱為冷拉伸或冷流動，如圖中 b 所示，冷拉伸至極限後應力出現上升的現象，如 c 段所示，稱為應力硬化現象。所以說發生降伏時，由於將材料本身結晶給破壞掉，造成分子鏈段的運動，但經過冷拉伸後分子間的排列會變得較有規則性，如此即為拉伸誘導的結晶。當分子均排列整齊而無法再伸展時，材料將發生破壞行為，即圖中 d 點，此點的應力值即為拉伸強度，而其形變量即為斷裂伸長率。

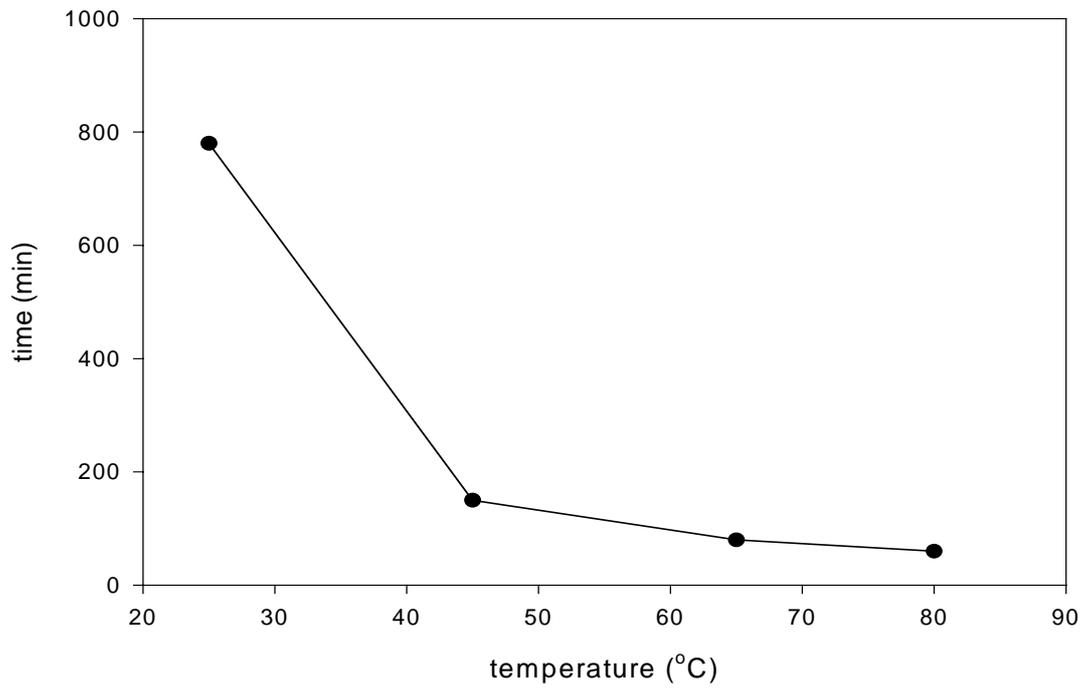


圖 6.1 對於拉伸的 sample 製作過程中，其水性 PU 中水的乾燥速率

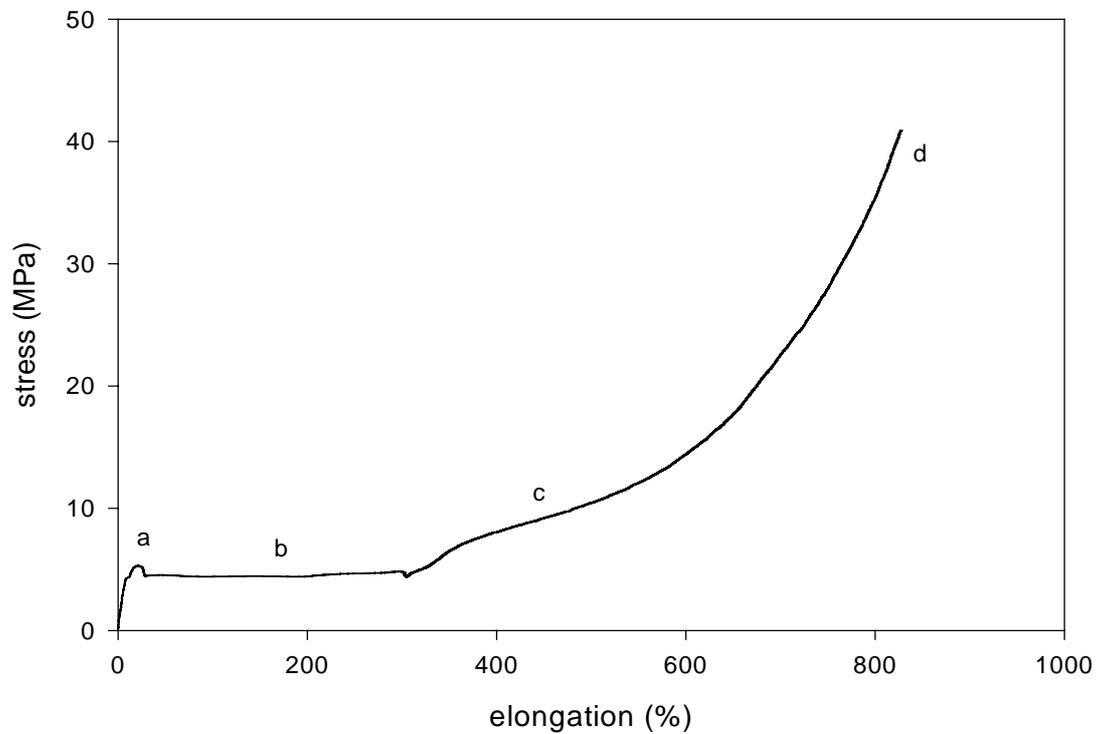


圖 6.2 拉伸測試中典型的應力對伸長率的關係圖。DA-L、界面活性劑及水性 PU 一起乳化，80°C 乾燥下

6.2 乾燥程序對機械性質的影響

6.2.1 室溫下乾燥，對其機械性質影響

室溫乾燥下，不同的做法及 DA-L 含量對其拉伸強度的影響如圖 6.3 所示，其中當 DA-L 含量為 3% 時，DA-L 的 NCO 基官能基與 PU 中 OH 基官能基的當量比約為 1/1 的情況，而 DA-L 含量為 5% 即為 NCO 超過反應過量的情況。圖中的 A 即表示無水 PU 的系統；B、C、D 為水性 PU 系統，且 B 的條件是參照 Bayer 的做法⁽³⁾，我們由圖中得知無水 PU 系統下所做出的拉伸強度在 DA-L 含量 5% 中是 37MPa 和 3% 中是 30MPa，與水性 PU 系統下 DA-L 含量為 5% 中，最高者約為 22MPa 和 3% 中最高僅為 14MPa，前者較後者高出 0.5~0.8 倍，則其原因在於水性 PU 系統下存在著水解問題，水解造成交聯度下降，拉伸強度會降低。且單獨就水性系統做比較，我們發現方法 D 的拉伸強度最低，而方法 B 與 C 的拉伸強度則相差很少，顯示高壓成膜對機械強度並無益處，而熟化溫度的提高也功能不彰。

另一方面，在 DA-L 含量不同對拉伸強度的影響中，我們發現當 DA-L 含量越多，會造成交聯度較高，所以含量為 5% 的拉伸強度高於含量為 3%。並且我們發現在無水 PU 系統中，其 DA-L 含量不同，所造成拉伸強度的差異性較水性 PU 系統小，這是由於在無水 PU 中其 DA-L 沒有水解，因此與 PU 反應完整，也因此超過反應當量的部分對材料影響較小，且在無水系統中，反應是在固態中，由於固態時的擴散能力較差，限制反應的完全，使得無水 PU 的差異較小。

當對水性 PU 的系統做探討，其方法 B 跟 C 的差異在於 B 沒有經 90°C 下的熟化，所以交聯度會較低，造成 DA-L 含量為 3% 時，其拉伸強度較方法 C 低；而在方法 C 與 D 的差異在於 D 做法中其熱壓壓力較 C 高，造成 D 的自由體積的下降，而加壓促成的結晶也同樣限制分子鏈的運動，如

此反應時其擴散能力較差，交聯度也相對較低，造成在 DA-L 含量為 5% 時其方法 C 較方法 D 的拉伸強度高，對於 DA-L 含量為 5% 時，我們發現加高溫比加高壓更能有效提高其拉伸強度。

圖 6.4 中即室溫下乾燥其不同做法及 DA-L 對其斷裂伸長率的影響，我們知道交聯度及結晶度較高者，一般其拉伸強度及模數都有較高的趨勢，但斷裂伸長率則會較低。且由圖中我們得知，當拉伸強度高時，將會造成斷裂伸長率有較低的趨勢，所以室溫下乾燥中無水 PU 系統及交聯劑含量為 5% 的水性系統交聯度都較大，材料剛性較高，斷裂伸長率較低。

圖 6.5 為室溫乾燥下，不同做法及 DA-L 含量對模數的影響。由圖中發現含量為 3% 的模數都較 5% 低，這或許是因為 DA-L 含量為 5% 的交聯度較高所致；且含量為 5% 時其做法 C 與 D 較高；含量為 3% 時其方法 A 跟 D 較高，此時的方法 D 都有較高的模數，這可能又是因為此方法有加壓，因此減少自由體積的效應，促成交聯度低，結晶度較高所影響。

圖 6.6 為室溫乾燥下，不同做法及 DA-L 含量對降伏應力的影響。由圖中我們看到，無水 PU 系統的方法 A 及水性 PU 系統中的方法 D 為最高，並且 DA-L 含量為 5% 時其降伏應力有較高的趨勢，造成此現象的原因與模數同理。

6.2.2 界面活性劑對其機械性質的影響

80°C 下乾燥的系統中，其不同 DA-L 含量及做法對其拉伸強度的影響如圖 6.7 所示。在圖中我們首先知道 DA-L 含量為 5% 的拉伸強度較 3% 高，因為交聯度較高。另一方面在 80°C 乾燥的系統中，其 DA-L 含量為 5% 時的拉伸強度幾乎都超過 30MPa 左右，而 DA-L 為 3% 的拉伸強度約在 20MPa 以上，因此遠高於室溫乾燥下的水性 PU 系統的做法，其強度約高 1 倍以上。並且在 F 的做法中，其拉伸強度甚至比無水 PU 系統更高，因為此做

法含有界面活性劑的加入，可以克服水解問題，然而方法 A 並沒有水解問題，則理論上其拉伸強度會最高，但是我發現方法 F 的拉伸強度是高於方法 A，此原因或許是因為系統中加入丙酮將 PU 溶解，然而當我們要把丙酮拿掉時，即使丙酮脫離了，但是丙酮仍有可殘留在分子鏈間，丙酮的羰基及胺基胺酸酯基形成氫鍵，導致硬段的結構規則性降低，從而使膠膜的力學性質下降⁽⁸⁰⁾，另外無水 PU 也可能因為是在固態下反應，NCO 基擴散慢，有立體障礙使反應較不完全，也是其原因之一。所以說在 80°C 乾燥的做法所做出的機械強度是比用 Bayer 的標準程序及室溫下所做出的高很多。

進一步將 80°C 乾燥的下的做法做分析，我們知道做法 E 中沒有界面活性劑的加入，所以有較嚴重水解問題存在，而做法 F 及 G 有界面活性劑的加入，可以克服水解效應。然而在 DA-L 含量為 5% 中，我們發現做法 G 中的拉伸強度卻是最低，此原因可能是在於 G 做法下，由於界面活性劑單獨將 DA-L 包覆住，當在 80°C 下乾燥，由於乾燥速度快，因此造成 DA-L 集中在某些區域而不易擴散出來，如此可產生交聯的區域較小，交聯度為三種方法中最低，以至於拉伸強度為最低。但在 DA-L 含量為 3% 中，其 DA-L 並沒有過量，則由於做法 E 中沒有界面活性劑的加入，所以水解問題浮現出來，如此由於 NCO 會跟水反應而損失掉一些可與 PU 產生交聯反應的 NCO，造成 NCO 的不足，所以交聯度較低，因此拉伸強度為最低。所以說做法 E 雖有水解問題，但若 DA-L 含量夠多，可以適度彌補水解損失的 NCO，此時的水解就不會成為嚴重問題。

在三者方法中，不管 DA-L 的含量為何，其做法 F 的方法都能產生最高的拉伸強度，由於此做法下，界面活性劑將 DA-L 及 PU 同包覆在一起，如此 DA-L 較易跟 PU 產生交聯反應，由前一章表 5.1 知其方法 F 的 Tg 點最高，所形成的交聯度最大，所以拉伸強度最高。

圖 6.8 為不同 DA-L 含量及做法下對其斷裂伸長率的影響。由圖中得知其斷裂伸長率的差異相當有限，都在 800% 以下。相較於室溫乾燥情形，皆較無水 PU 高，而比方法 B 低。此外 DA-L 的情形也都比 3% 者略低。

對於圖 6.9 是不同 DA-L 含量及做法下對其模數的影響，由圖中得當在 DA-L 含量為 5% 時，以方法 G 的模數最高；而在 DA-L 含量為 3% 以方法 E 的模數稍高一些；並且在 DA-L 含量上的比較中，發現含量為 5% 較 3% 的模數低，因此 80°C 下乾燥的模數與其結晶度比較有密切關係，且剛好隨拉伸強度升高而降低。但在 DA-L 含量上對模數影響與室溫乾燥相比，室溫乾燥下是 DA-L 含量為 5% 的模數高於 3% 的，之間有明顯的差異性。

圖 6.10 為 80°C 乾燥下，不同做法及 DA-L 含量對其降伏應力的影響。由圖中看到 DA-L 含量為 5% 中方法 G 的降伏應力較低於其他方法。而在 DA-L 含量為 3% 中，不同做法對其降伏應力沒明顯的變化。與室溫乾燥下相比，均較方法無水 PU 及方法 D 低，但除了方法 G 以外，皆比室溫乾燥的方法 B 與 C 高。

在乾燥程序的分析中，我們發現方法 B、C 及 D 的拉伸強度低於其他方法很多，所以說室溫下乾燥的製備方式，並不能產生較高的拉伸強度，因此提高乾燥、活化溫度，不僅縮短乾燥時間，並有利於拉伸強度的提高，尤其是方法 F 的做法下最為明顯。

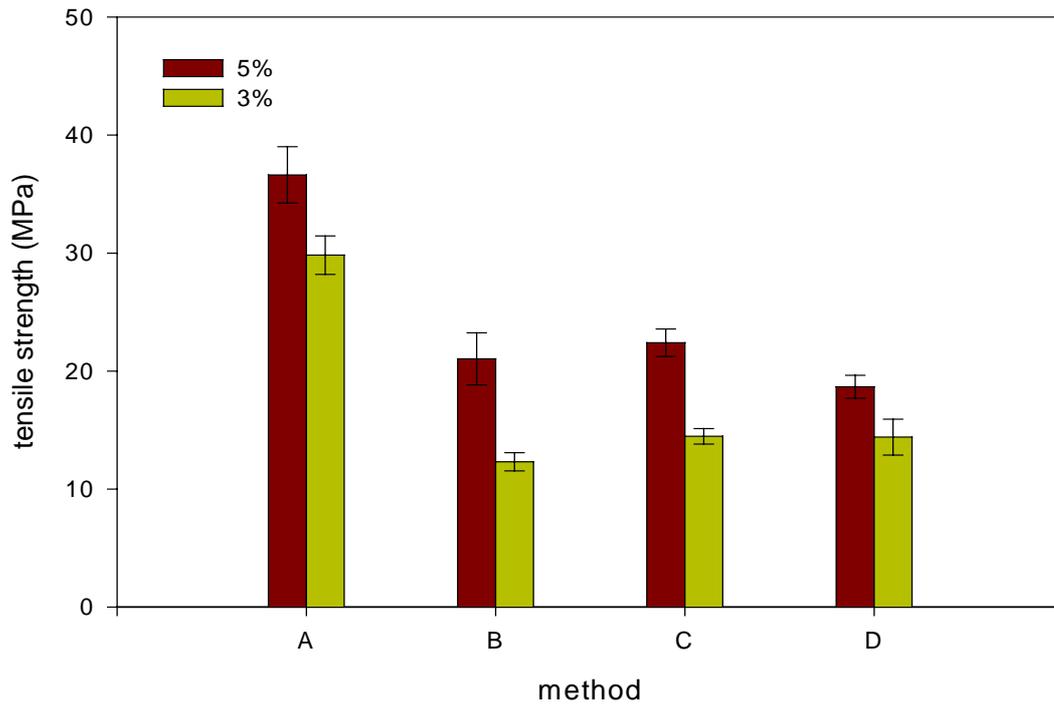


圖 6.3 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對其拉伸強度的影響

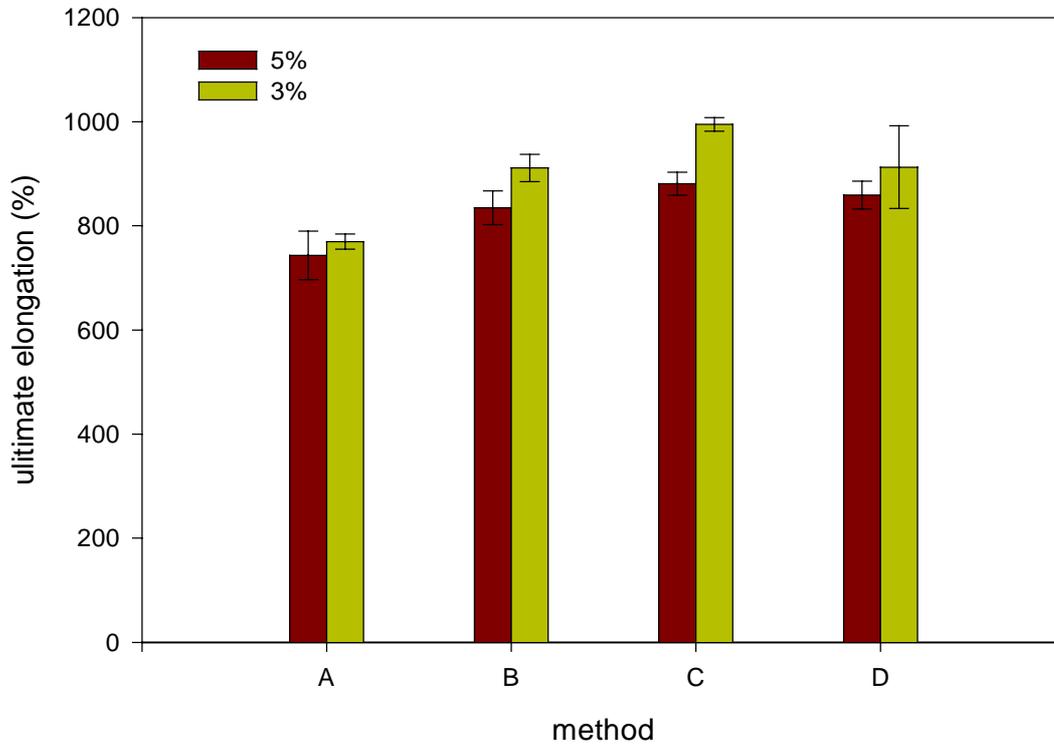


圖 6.4 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對其其斷裂伸長率的影響

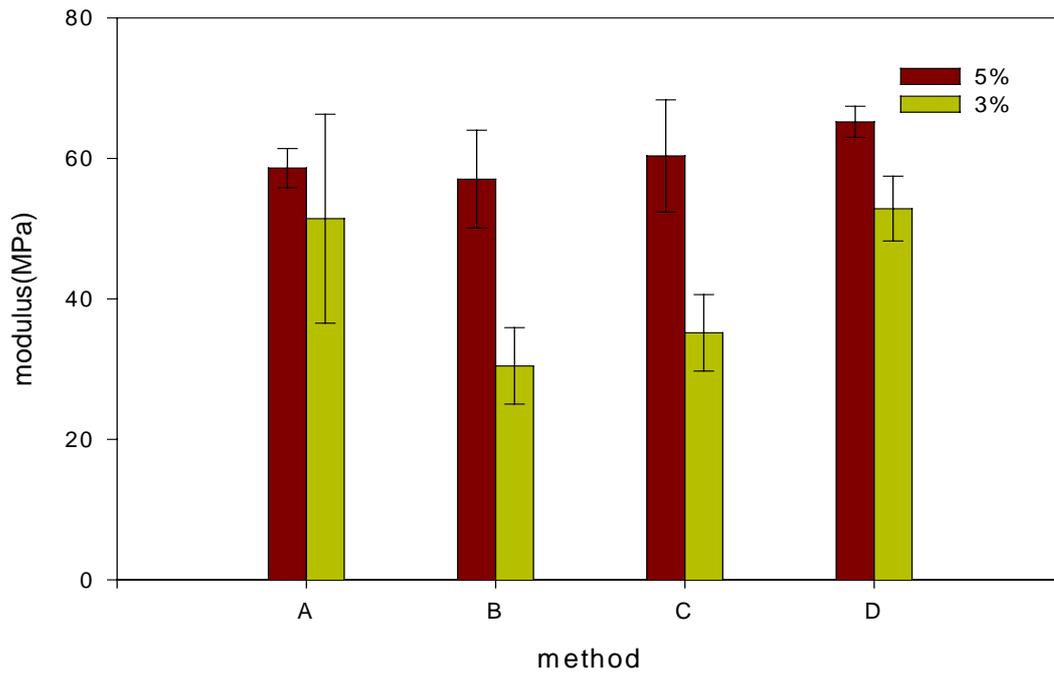


圖 6.5 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對其彈性模數的影響

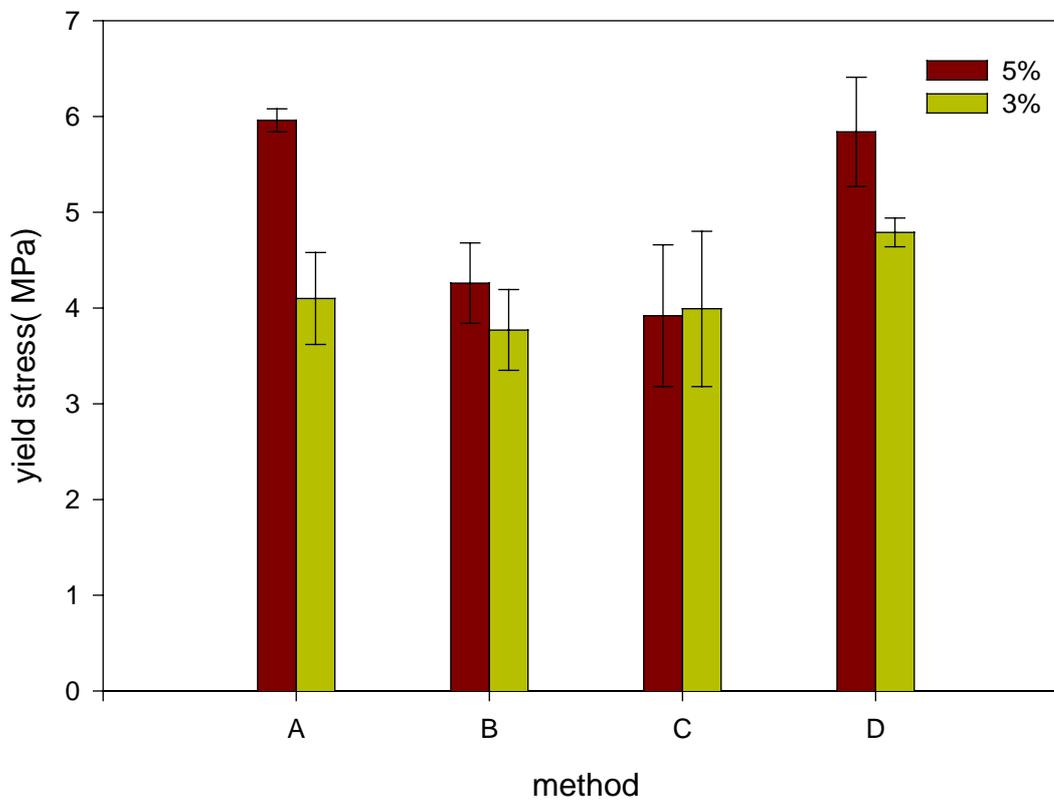


圖 6.6 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對其降伏應力的影響

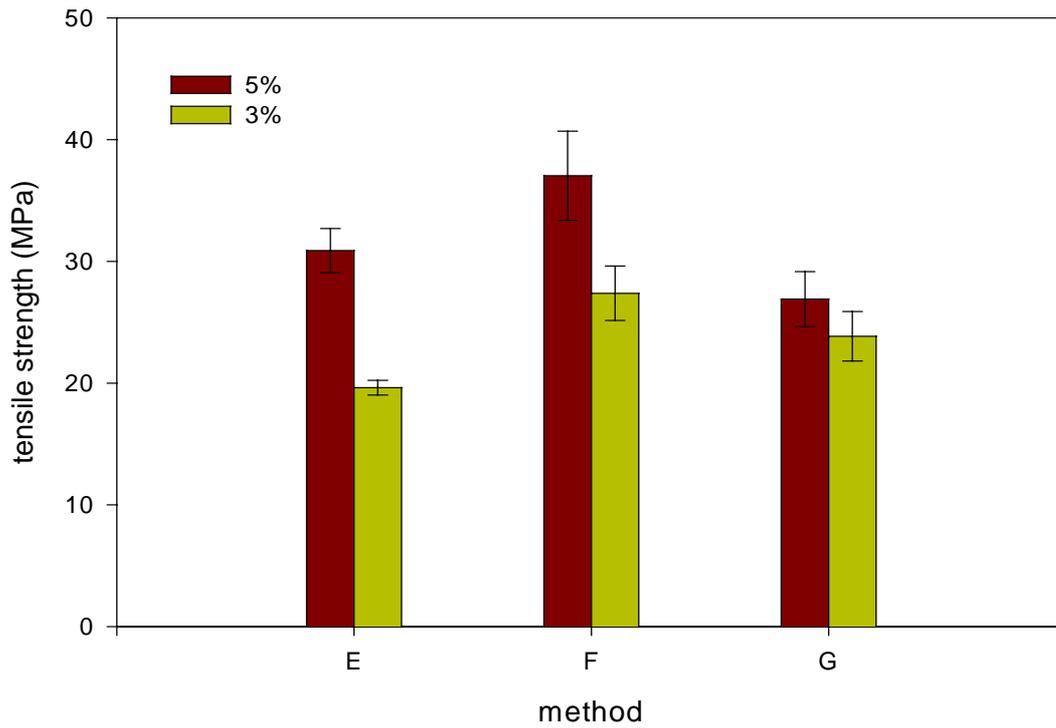


圖 6.7 80°C乾燥下，界面活性劑及其加入方式對其拉伸強度的影響

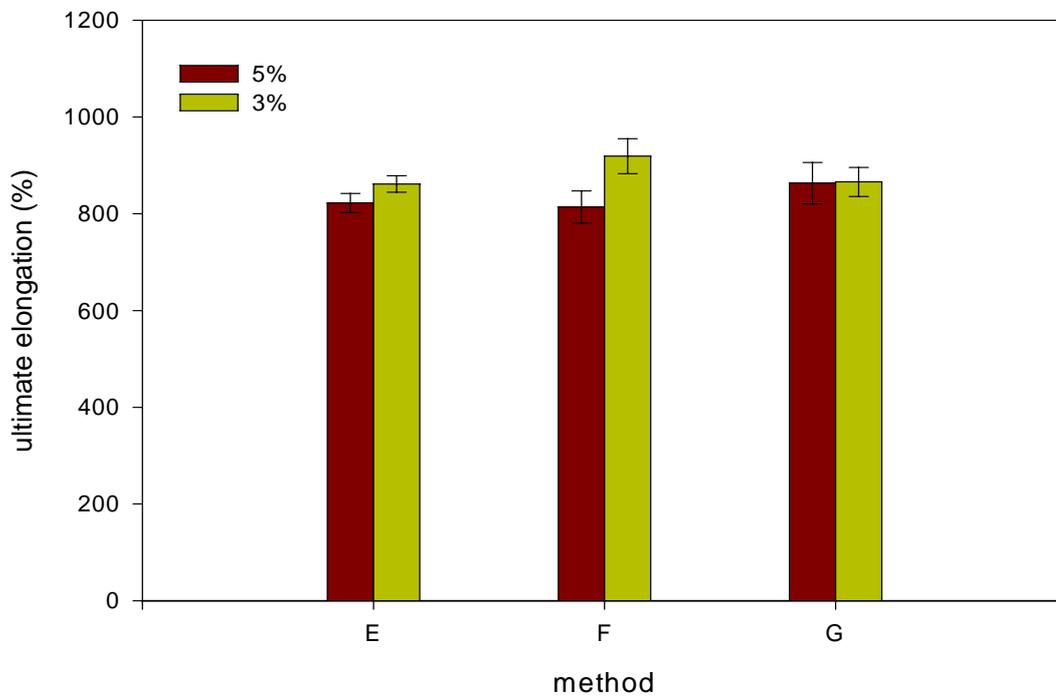


圖 6.8 80°C乾燥下，界面活性劑及其加入方式對其斷裂伸長率的影響

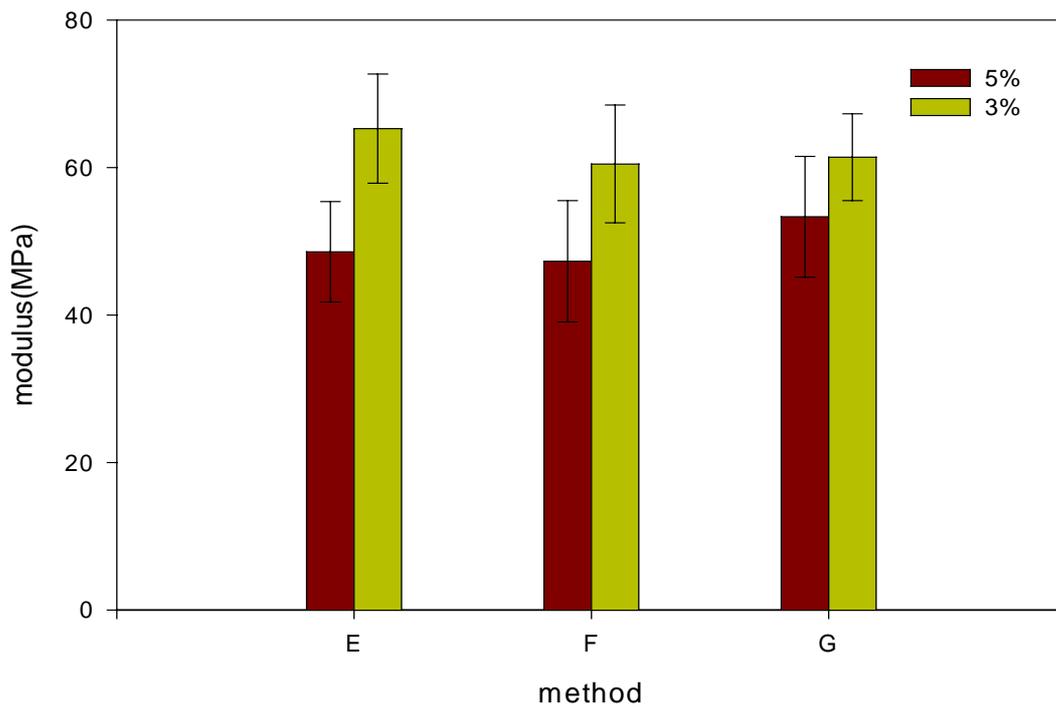


圖 6.9 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對其彈性模數的影響

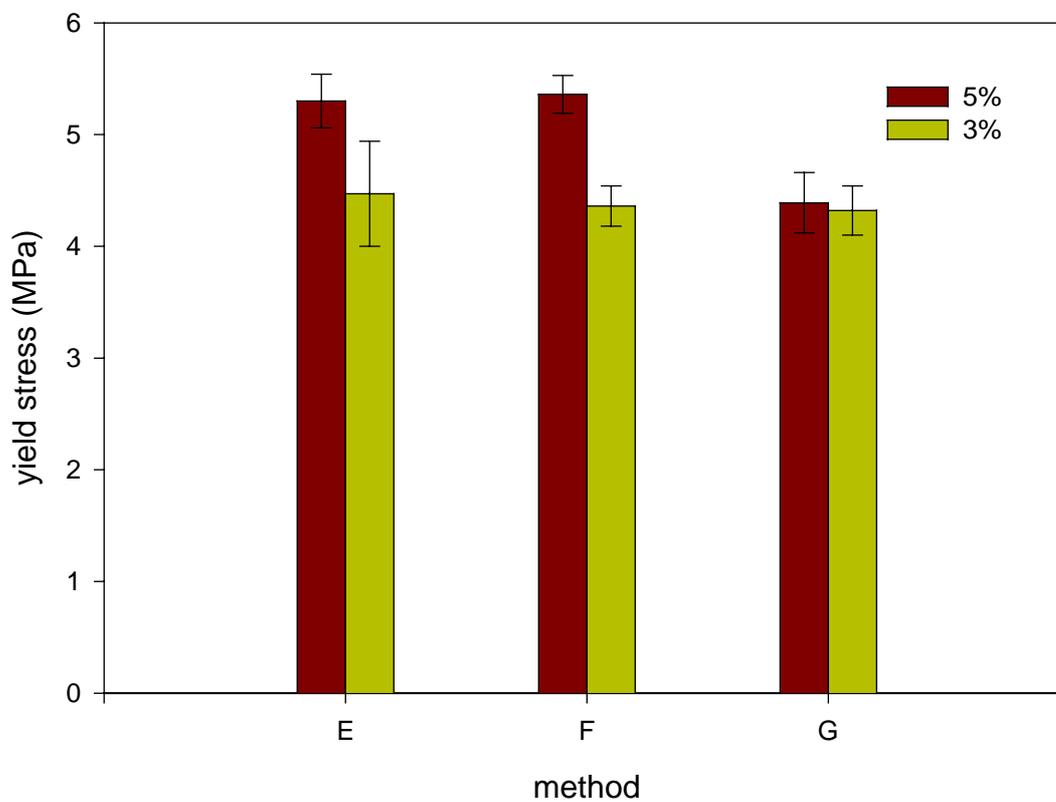


圖 6.10 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對其降伏應力的影響

6.3 乾燥溫度效應對其機械性質的影響

6.3.1 未添加界面活性劑的情形

對於 DA-L 加水性 PU 的系統而言，由於未添加界面活性劑來保護 DA-L 的 NCO 基，因此他的水解會較為嚴重，所以 NCO 的剩餘量對其性質有很大的影響。並且水解又會產生 CO₂ 氣體，如此會造成膜的缺陷，在這裡水解將會對其機械性質造成不利的影響。圖 6.11 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其拉伸強度的影響。若先不比較室溫（25°C）乾燥，由圖中得知 DA-L 含量為 5% 中，其拉伸強度在 45°C 乾燥下最高達到 35MPa，而 65°C 乾燥下最低；且 DA-L 含量 3% 中其 80°C 下的拉伸強度最低，而 45°C 下最高拉伸強度為 30MPa，所以溫度越高其拉伸強度越低，這是由於在未添界面活性劑的做法下，由於 NCO 易跟水產生水解反應，所以造成 NCO 基的損失，並且當 DA-L 含量在 3% 時，系統中又沒過量的 NCO 基來補足損失掉的，所以當乾燥的溫度越高則水解嚴重性的問題就更突出，因此 NCO 基的不足無法產生較高的交聯度，則降低其拉伸強度。同理 DA-L 含量為 3% 的拉伸強度較 5% 低，也是因為交聯度較低所至。但是若將室溫乾燥加入比較，會發現室溫乾燥的拉伸強度最低，所以在 45°C 以下來乾燥，反而對拉伸強度不利。

圖 6.12 中是不同乾燥溫度及 DA-L 含量下對其斷裂伸長率的影響。當室溫乾燥除外，比較圖 6.11 發現斷裂伸長率是隨拉伸強度的升高而降低，也就是說溫度高其斷裂伸有較高的趨勢。若在加入室溫乾燥做比較，會發現室溫乾燥的斷裂伸長率反而是最高，但各種方法中卻是相差有限。

圖 6.13 則是不同乾燥溫度及 DA-L 含量對模數的影響。比較圖 5.4 則發現其模數跟其本身材料的結晶度有關，當結晶度越高則其模數會越高，然而在乾燥溫度較高時，由於其交聯度相對較低，則其結晶度會比較高，造成溫度越高其模數越大。但是在 DA-L 含量為 5% 中，卻以室溫及 65°C

乾燥下的模數為最高。

圖 6.14 是不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其降伏應力的影響。由圖中得知降伏應力的變化幅度不大。DA-L 含量為 5% 下以室溫乾燥的降伏應力最高；而 DA-L 含量為 3% 中，以乾燥溫度為 45°C 及室溫下最高。

6.3.2 水性 PU 與交聯劑同時乳化的情形

做法 F 中有界面活性劑的加入，此做法是水性 PU、DA-L 及界面活性劑三者一起乳化，所以界面活性劑可能會將 PU 及 DA-L 包覆在一起。有界面活性劑對 DA-L 的保護下，其水解的程度降低，並且因 DA-L 跟 PU 是被界面活性劑包在一起，所以 NCO 和 PU 反應的機會較高，交聯度會高。圖 6.15 為做法 F 中由於不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其拉伸強度的影響。由圖中得知其拉伸強度是隨溫度及交聯劑含量的升高而增加，因為 DA-L 跟 PU 被界面活性劑包覆在一起，所以 DA-L 容易跟 PU 反應，當溫度越高時其 DA-L 與 PU 的反應越快，交聯度較大，造成溫度越高拉伸強度越高。並且在交聯劑含量為 5% 時其溫度效應較為明顯，在 45°C 下為 27MPa 而 80°C 及 65°C 下其值差不多都為 37MPa，45°C 下明顯落後很多。同理，DA-L 含量為 5% 的拉伸強度高於 3%，也是交聯度較高所致。

圖 6.16 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其斷裂伸長率的影響。比較圖 6.16 和圖 6.15，可到其斷裂伸長率是隨拉伸強度的增加而有降低的趨勢，但溫度效應對其斷裂伸長率的影響並不大，所以斷裂伸長率相差甚微。

對於圖 6.17 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其模數的影響。模數是代表一個材料的剛性強度，由圖中發現在 DA-L 含量為 5% 下，模數是隨溫度升高而降低，表示此模數與本身材料的結晶度有關如圖 5.5 的結晶度所示，但在 DA-L 含量為 3% 下卻是隨溫度升高而升高。

圖 6.18 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量對其降伏應力的影響。由圖中可看

到乾燥溫度效應對降伏應力的影響不大。另一方面在交聯劑含量對降伏應力的影響中，DA-L 含量為 5% 的降伏應力是高於 3%。

6.3.3 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的情形

G 做法下是 DA-L 跟界面活性劑加水先乳化後再加入水性 PU 中，因為此法中界面活性劑只包覆到 DA-L，會造成 DA-L 較集中，然而界面活性劑將 DA-L 保護住，造成水解程度降低。但此時的交聯劑並沒有跟 PU 包在一起，所以就交聯度來說，此法的交聯度應該比一起乳化的交聯度低，且因為交聯劑的集中，可交聯的區域較小，造成交聯度較低。圖 6.19 為不同的乾燥溫度及 DA-L 含量下對其拉伸強度的影響。由圖中得知，在 G 做法下拉伸強度較方法 E 跟 F 為低，且隨乾燥溫度升高而降低，因為 DA-L 被界面活性劑包覆住且在 80°C 下乾燥較快，所以 NCO 將被集中，而擴散不出來，如此可產生交聯的區域較小，並且此時若 NCO 要擴散出去與 PU 反應，也會有些 NCO 因水解而失去交聯作用，以至於 80°C 下的拉伸強度最低。但當溫度較低時，由於溫度低乾燥慢造成 NCO 會被慢慢擴散出來，以致於 NCO 可以較散亂分散於 PU 間，所以跟 PU 產生交聯反應的區域就較大則交聯度較大，拉伸強度就會較高。然而在 DA-L 含量為 3% 中，因交聯度本來就較低，而使得拉伸強度反而隨溫度升高而增高，不過增加幅度相當有限。另一方面在 DA-L 含量的影響下，其 DA-L 含量為 5% 的交聯度較高，所以拉伸強度較高。

圖 6.20 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量下對其斷裂伸長率的影響。由圖中我們發現溫度效應對其斷裂伸長率的影響不大，但隨著溫度升高其斷裂伸長率有些微減少的趨勢。

在圖 6.21 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量下對其模數的影響，我們由圖中得知 DA-L 含量為 5% 中的模數是隨溫度越高其模數越高，以 80°C 下的

模數為最高，此即因模數與結晶度有密切關係，模數隨結晶度的升高而增加；但在 DA-L 含量為 3% 中，模數卻是隨溫度的增加而降低，以乾燥溫度 45°C 下的模數最高。

圖 6.22 為不同乾燥溫度及 DA-L 含量下對其降伏應力的影響。由圖中發現溫度效應及 DA-L 含量對其降伏應力的影響都不明顯。

然而拉伸的性質會如此變化其與形態學也有密切的關係，因為形態決定了 PU 的性能，而各種性能差異又反映了其形態的變化。

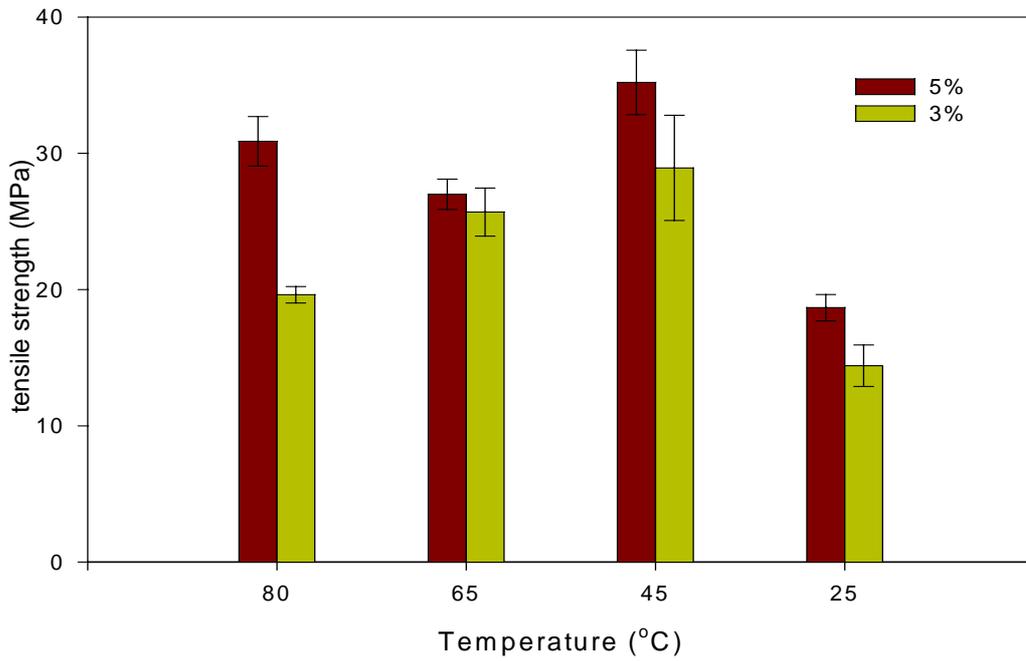


圖 6.11 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其拉伸強度的影響

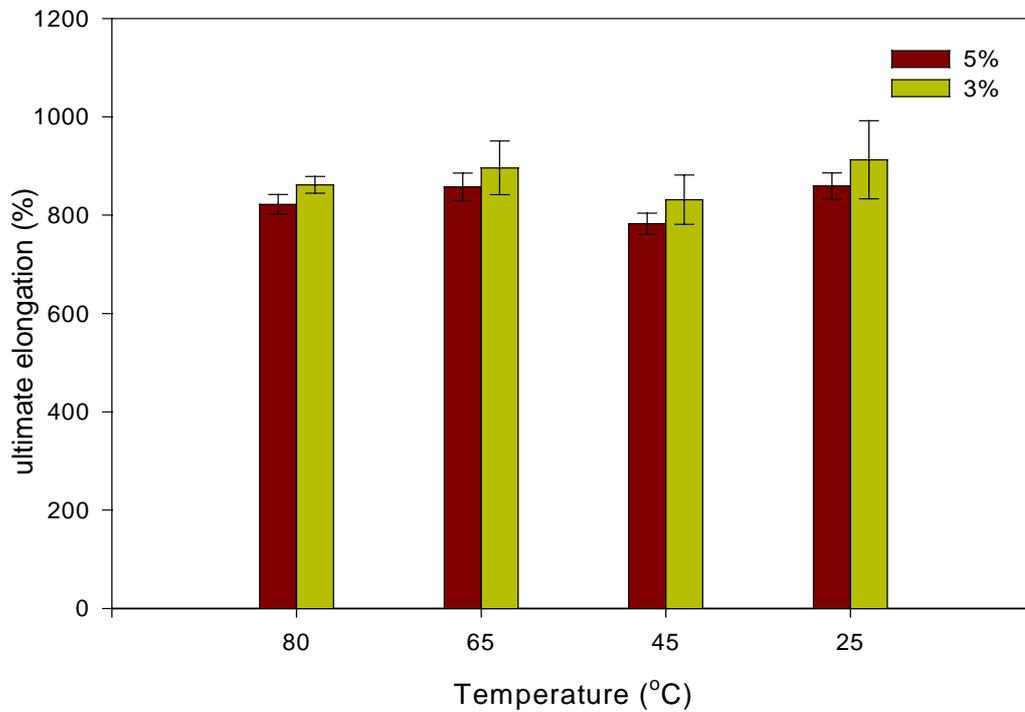


圖 6.12 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其斷裂伸長率的影響

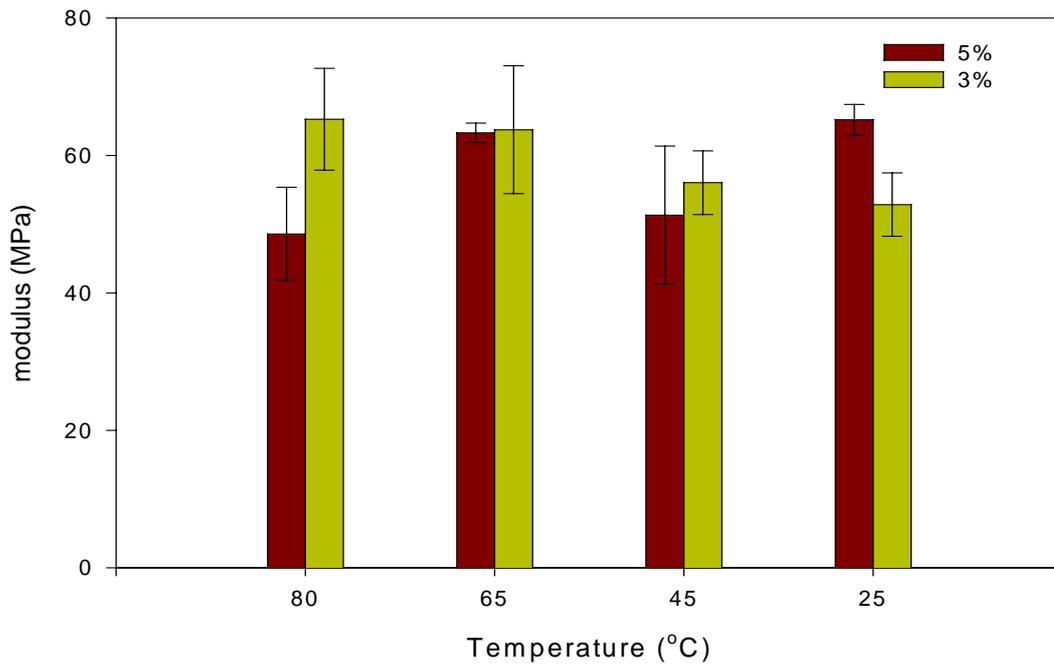


圖 6.13 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其彈性模數的影響

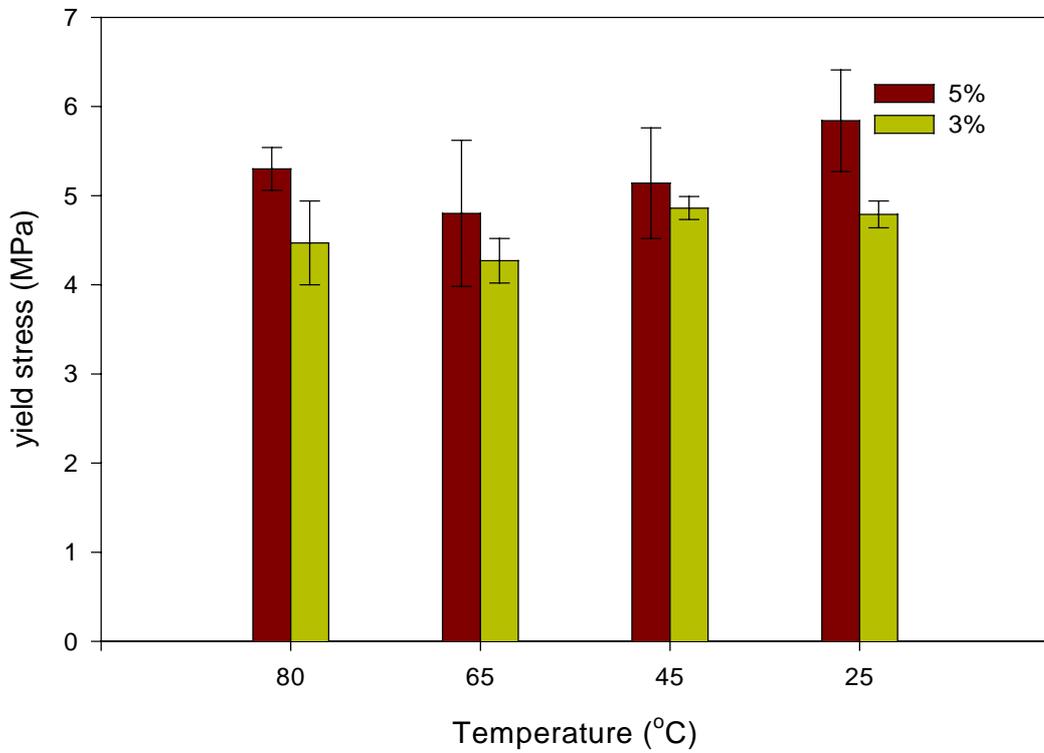


圖 6.14 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其降伏應力影響。

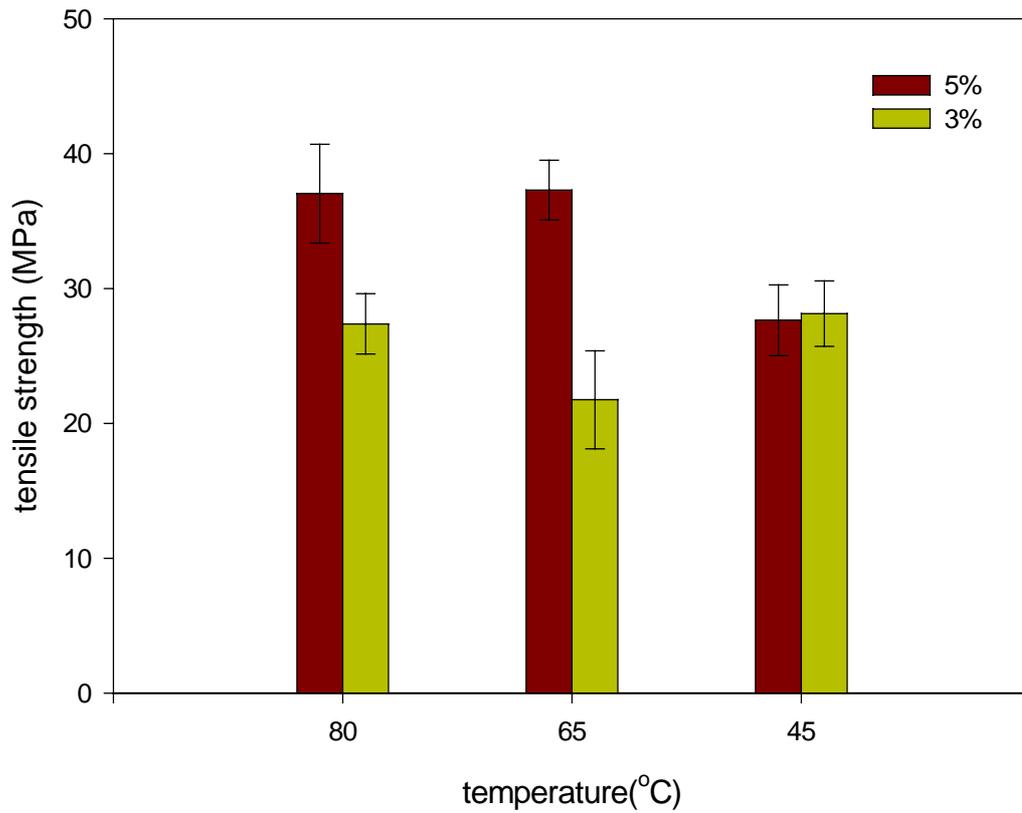


圖 6.15 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其拉伸強度的影響

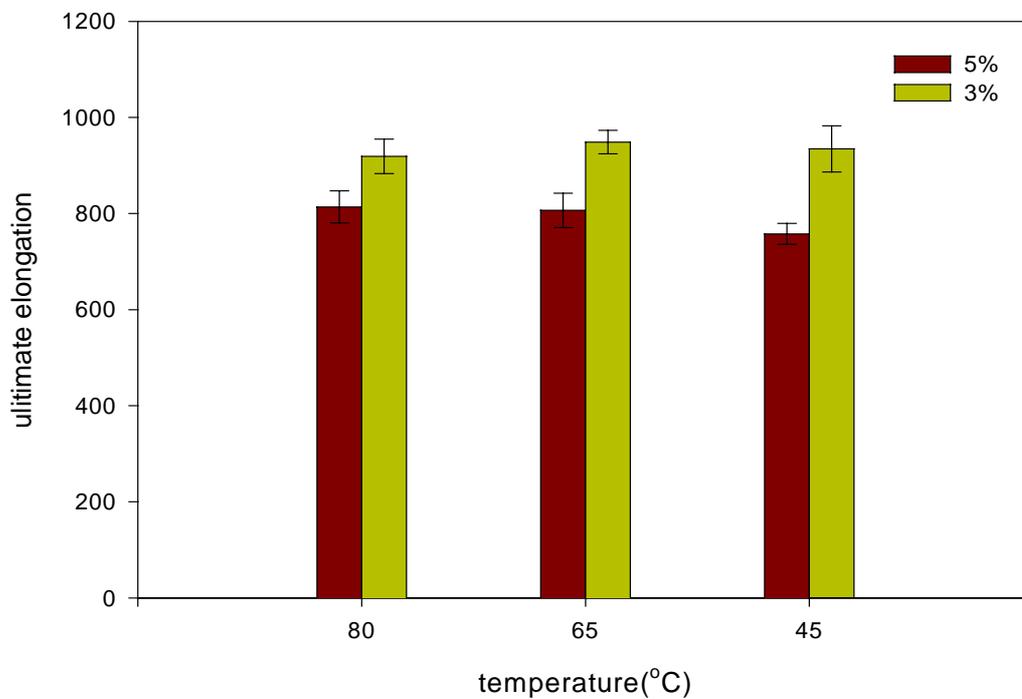


圖 6.16 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其斷裂伸長率的影響

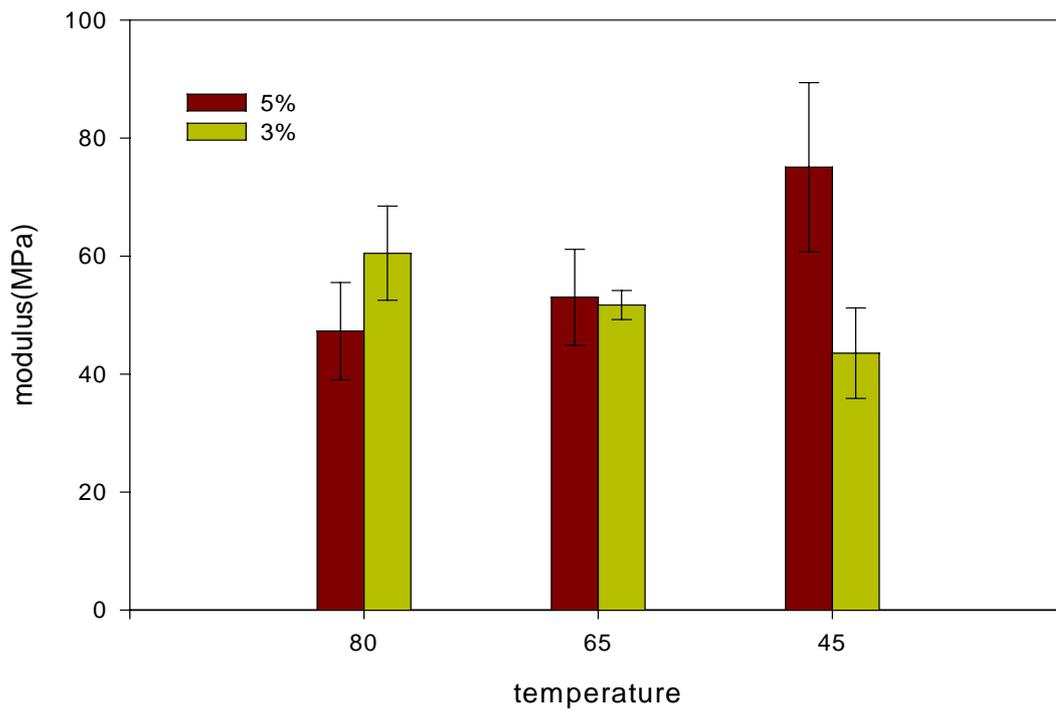


圖 6.17 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其彈性模數的影響

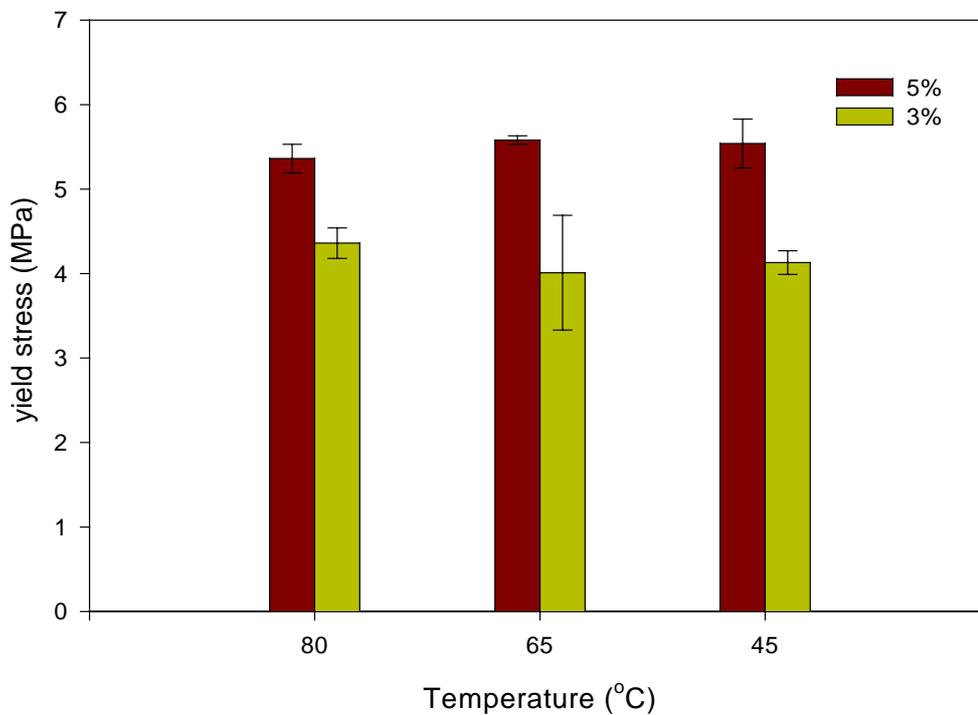


圖 6.18 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其降伏應力的影響

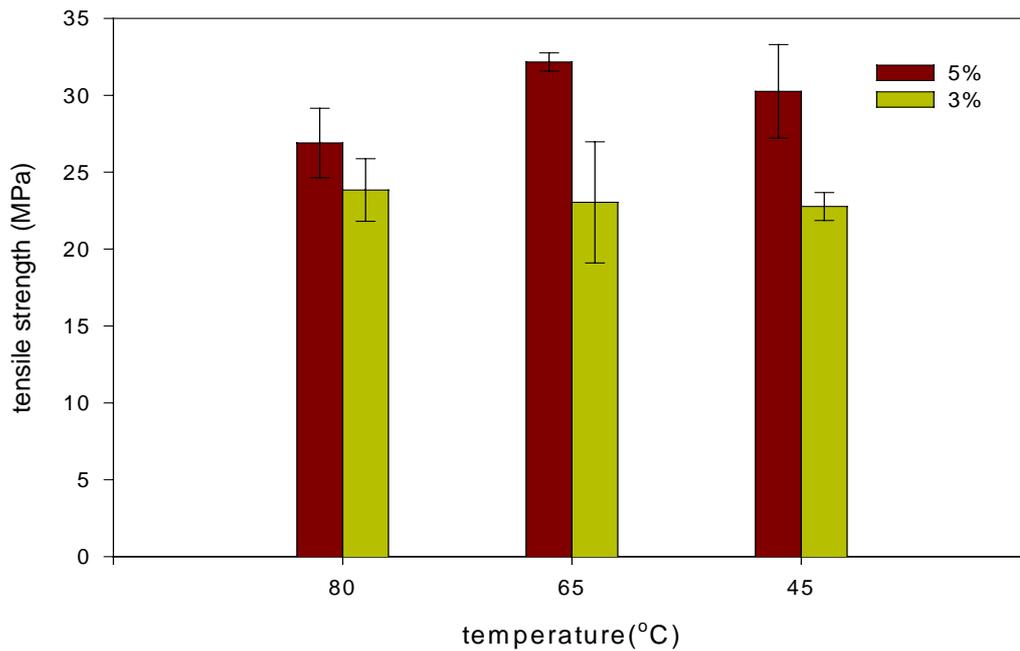


圖 6.19 交聯劑先乳化再加入水性PU 的做法下，溫度對其拉伸強度的影響

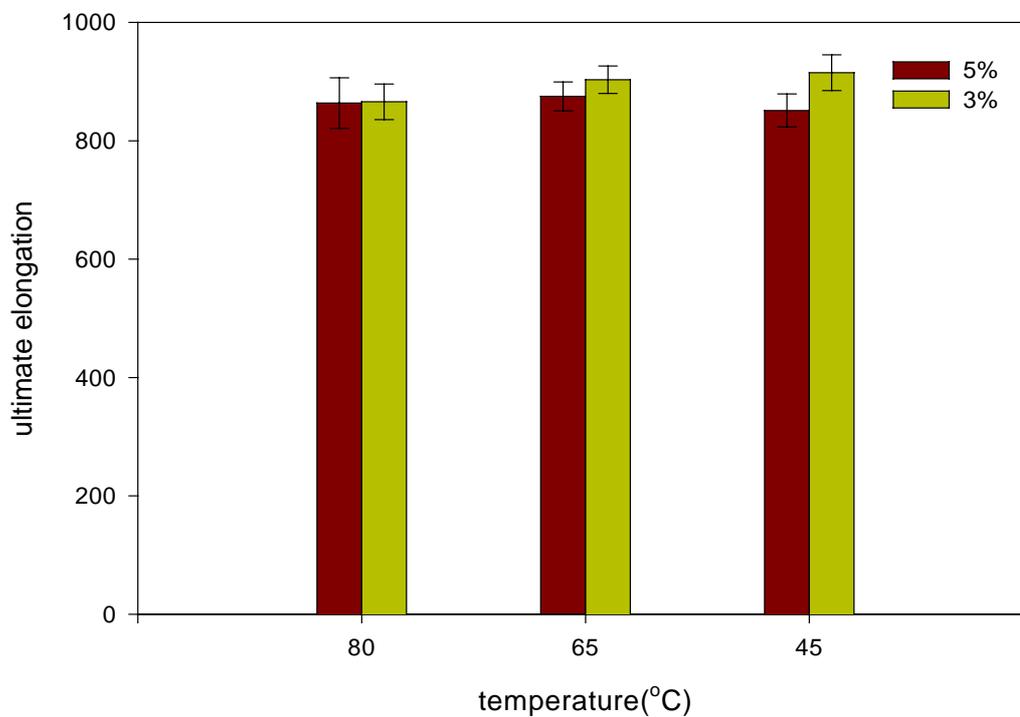


圖 6.20 交聯劑先乳化再加入水性PU 的做法下，溫度對其斷裂伸長率的影響

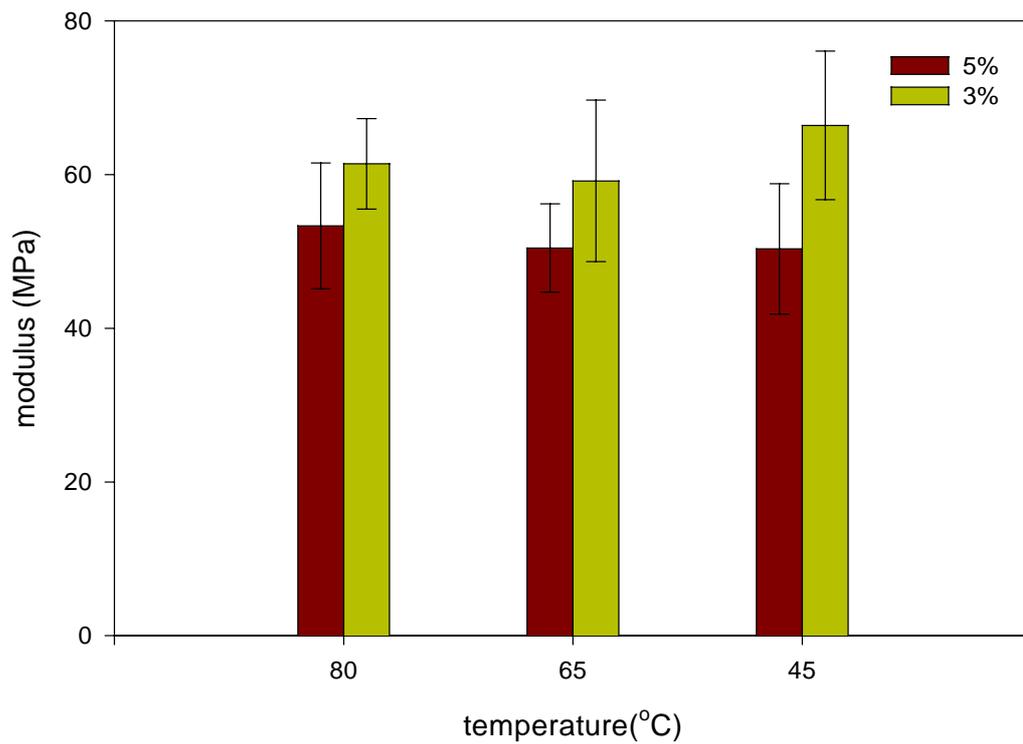


圖 6.21 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法下，溫度對其彈性模數的影響

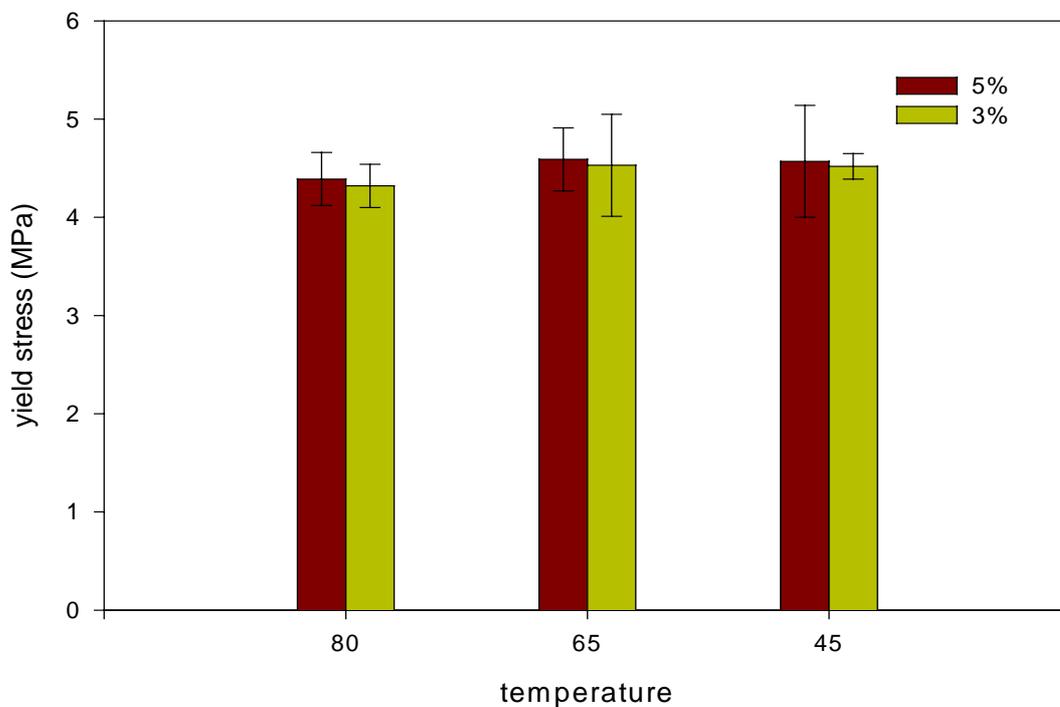


圖 6.22 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法下，溫度對其降伏應力的影響

6.4 PU 的斷面形態學分析

就 PU 的結構而言，同時含有軟段相和硬段相的兩相結構。軟段相多數為不定形，少數為結晶態；硬段相可能為玻璃態或結晶態，亦可能兩者兼存。然而兩相的分離與混合在很大程度上影響著性能。軟段相提供 PU 低溫性能、伸長率和彈性，硬段相提供模數、強度和耐熱性能。然而我們要分析 PU 的熱學、機械性質、黏著性質時就必須對其形態將以探討。而形態又由軟段和硬段的化學結構所決定，所以性能是以軟段結構、分子量、硬段結構、濃度為基礎，以形態的變化，兩相分離和混合來說明形態與性能的關係。在實驗中我們將探討不同做法下，其表面、折斷面、拉伸的斷面及黏著的剪切面，利用 SEM 所測得的型態變化。

6.4.1 室溫下乾燥，利用液態氮將膜折斷的斷面結構分析

交聯劑含量佔水性 PU 為 5% 比例的膜做分析。圖 6.23 為室溫乾燥中其不同做法下，利用液態氮將膜折斷的斷面電子顯微照片，由圖中我們發現作法 A 的形態是呈波浪狀而較均勻的結構，然而在方法 A 是無水系統如圖(A)，因此其交聯鍵皆為胺基甲酸酯的活性氫與 NCO 所反應的鍵結；在做法 C 跟 D 如圖(C)與(D)所示，其操作上唯一的差異在 D 的熱壓壓力較高，然而我們發現兩者結構上很相似，同樣為一層層的斷裂結構，只不過做法 D 的形態上似乎比較平滑一些；對於在做法 B 中如圖(B)所示，也是一層層的斷裂結構，但其結構上還帶有一顆顆的顆粒，我們發現因為其做法下有一顆顆完整的顆粒存在。

6.4.2 80°C 乾燥下，利用液態氮將膜折斷的斷面結構分析

交聯劑含量佔水性 PU 為 5% 的比例做分析，由圖 6.24 中為 80°C 乾燥中不同做法下，分別利用液態氮將膜折斷的斷面分析，由圖得知三種做法

的型態上都呈現一層層的結構，而做法 E 中如圖(E)所示，不含界面活性劑的情形，我們發現其做法下的斷面結構相較有界面活性劑時的如圖(F)跟(G)，其層與層之間的距離比較大，並且表面上還有一顆顆的小顆粒，因此其結構上比較不均勻，軟硬鏈段間相分離較明顯，因為做法 E 有水解效應較為明顯所以會有較多的尿素生成，然而尿素是屬於較剛硬的基團；然而對做法 F 中，其層與層之間的距離是三者中最小，因此其結構上由於交聯度大，所以交聯劑的硬段融入水性 PU 的軟段中，使形態呈現比較均勻的狀態。

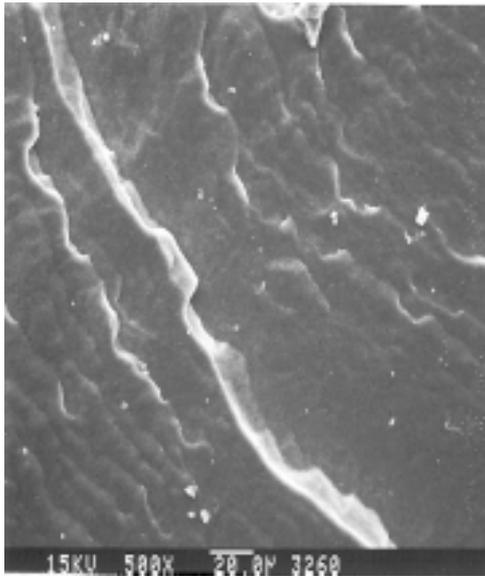
6.4.3 室溫下乾燥，藉由拉伸所造成的斷面結構分析

圖 6.25 為室溫乾燥中不同做法下，經由拉伸所造成的斷面分析。在方法 A 中如圖(A)所示，我們發現無水的系統中，其斷面是非常平整且光滑的，只出現少許長的裂紋，應該是此做法下由於交聯度高，造成其軟，硬混合均勻所以較平滑。在方法 B 中如圖(B)，我們發現其斷裂面上有明顯的完整顆粒存在，這即是因為其化學結構上，由於交聯度不高，化學鏈上分子間的吸引力不夠高，因此出現一顆顆完整的顆粒，而拉伸強度最低；至於方法 C 跟 D 中如圖(C)跟(D)所示，由圖知在方法 D 的斷面是較方法 C 平滑，只出現拉斷的痕跡，但方法 C 的熱壓壓力及活化溫度較低，所以段面不僅有層狀結構，並且層狀結構裡有包一些小顆粒，如此我們發現當熱壓壓力過低時，將造成其斷面上會較不平整及有顆粒的出現。

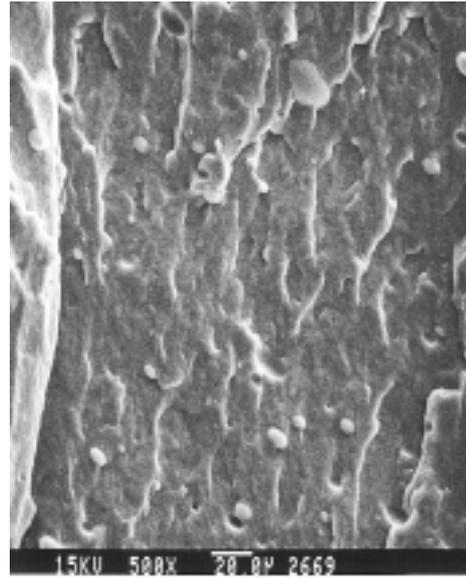
6.4.4 80°C 下乾燥，藉由拉伸所造成的斷面結構分析

圖 6.26 為 80°C 乾燥時不同做法，對其拉伸所造成的斷面分析。在做法 F 的情況中如圖(F)所示，我們發現其斷裂面斷裂的較為嚴重，因此其斷裂面較不平滑，斷面纖維及孔洞較大較多且表面碎碎的顆粒較多；對於做法

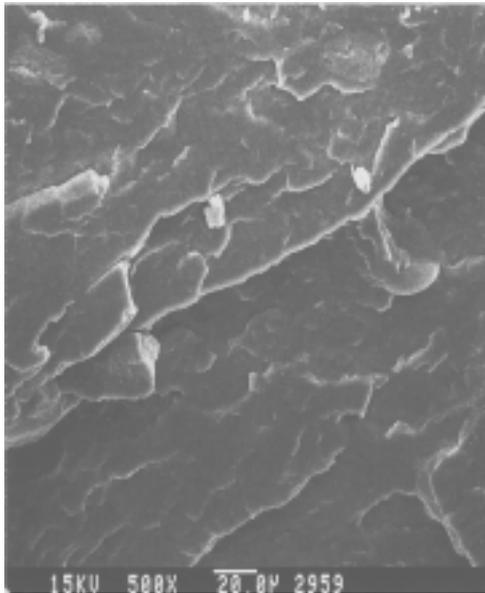
G 而言如圖(G)所示，其表面的顆粒較為稀少，因此其斷裂面是呈現較為平整的狀態，這或許是此做法下會造成 DA-L 的集中，因而交聯度較低，結晶度較高所引起；而在做法 E 如圖(E)所示的情況，其斷面的形態與做法 F 較像，只是表面略為平滑。然而我們由拉伸數據知，做法 F 的情況下所造成的交聯度較高，拉伸強度也較高，因此其斷裂面是斷裂的很複雜。



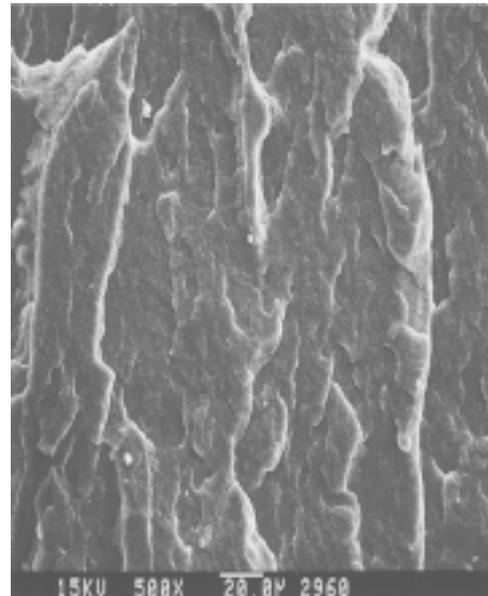
(A)



(B)

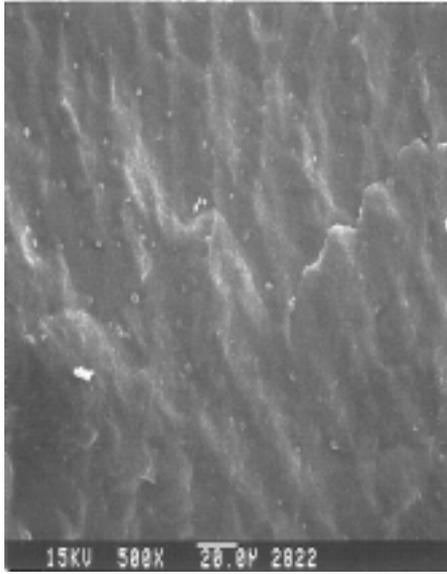


(C)

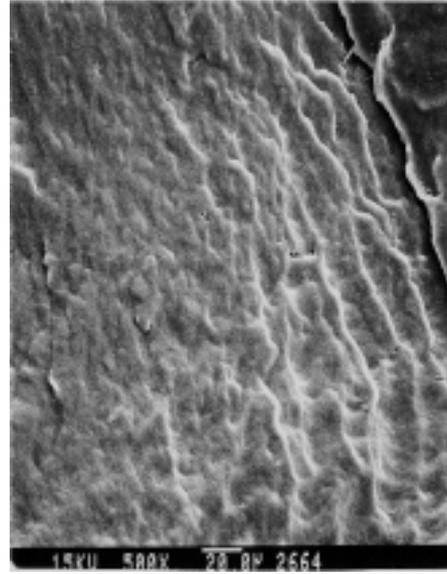


(D)

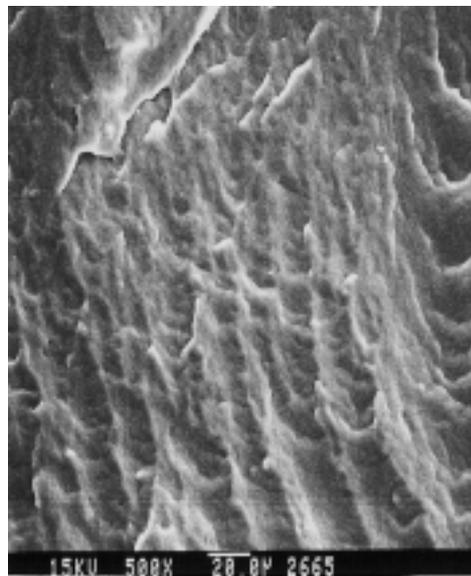
圖 6.23 室溫下乾燥，其不同的做法對其形態學的影響。(A)method A, (B)method B, (C)method C, (D)method D。交聯劑含量在 5% 下，利用液態折斷的斷面，在 SEM 中所照出的圖，其倍率為 500 倍。



(E)

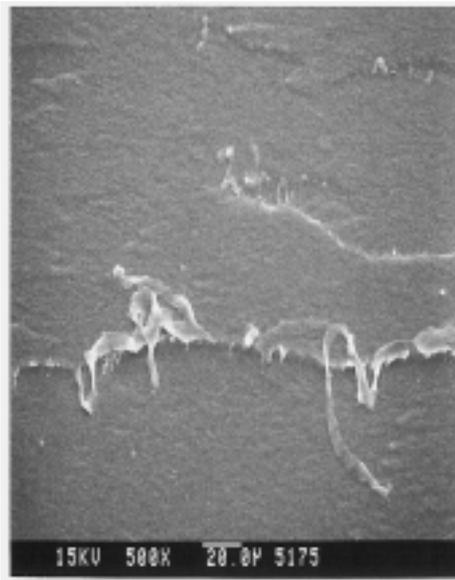


(F)

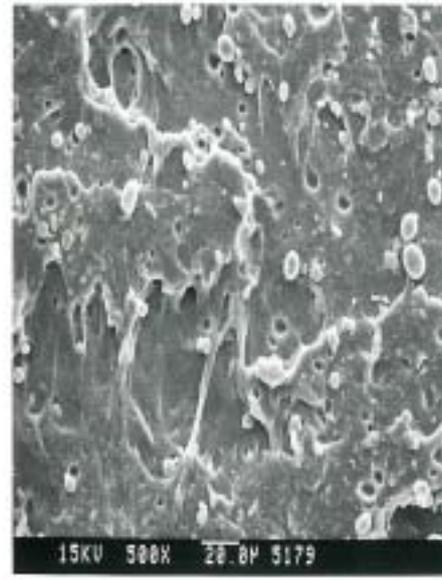


(G)

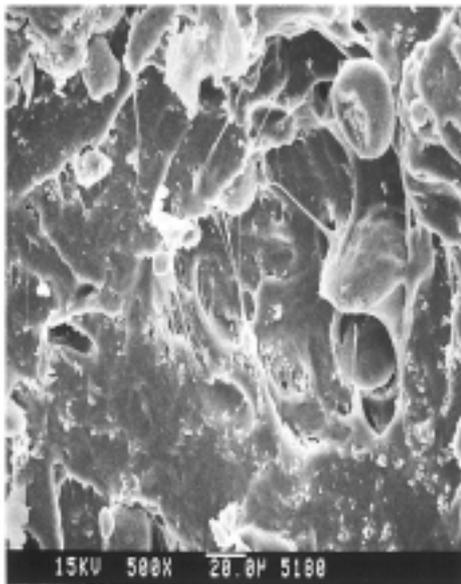
圖 6.24 在 80°C 下乾燥，其不同的做法對其液態氮將膜折斷的斷面形態學的影響。(E) method E, (F) method F, (G) method G。在 SEM 中所照的圖，其倍率為 500 倍。



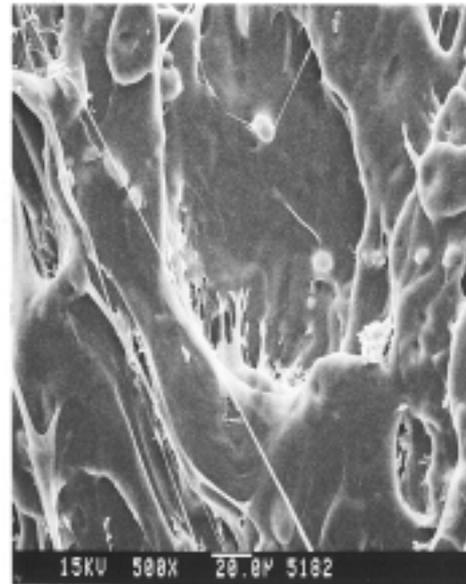
(A)



(B)



(C)



(D)

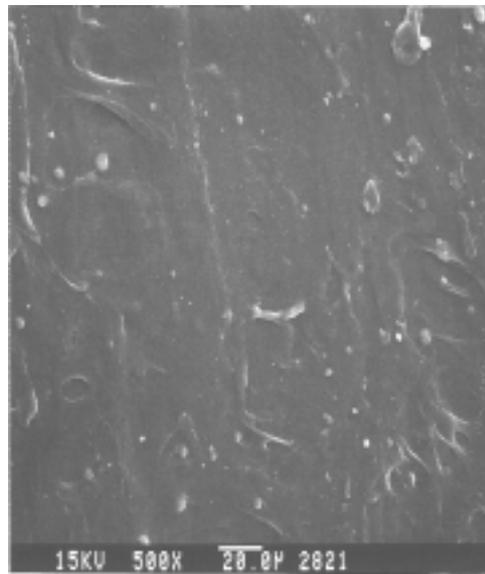
圖 6.25 室溫下乾燥，不同的做法對其拉伸膜斷面的形態學影響。(A)method A, (B)method B, (C)method C, (D)method D。在 SEM 中所照出的圖，其倍率為 500 倍。



(E)



(F)



(G)

圖 6.26 80°C 下乾燥，不同的做法對其拉伸膜斷面的形態學影響。(E) method E, (F) method F, (G) method G。在 SEM 中所照出的圖，其倍率為 500 倍。

第七章 黏著性質分析

PU 作為黏著劑的主體材料，其結構與性能對黏接性能有舉足輕重的影響。結構中存在脛、酯、醚等大量的極性基團和化性活潑的 NCO 基及氨基，因此分子間易形成氫鍵，且 PU 鏈上的極性基團及游離的 NCO 基易和各種基材間產生氫鍵及基材上的活性氫和附著水發生反應，因此同時具有物理及化學的作用力，有良好的黏著性質。當 NCO 的含量提高，極性基團的也增加，金屬表面以各種化學鍵或次價鍵作用的黏著力增強⁽⁶⁷⁾。

就金屬基材而言，金屬表面一般存在著吸附水（即使經過表面處理的金屬表面也存在微量的吸附水或金屬氧化物水合物），NCO 基與水反應生成的脛鍵與金屬氧化物之間由於氫鍵而螯合形成醯脛-金屬絡合物，NCO 基團還能與金屬水合物形成共價鍵。雖然共價鍵的鍵能較次價鍵高，但是由於數量較少，比較其與界面形成共價鍵所能提供的黏著力並沒有系統中極性基團提供的氫鍵所造成黏著力多，因此界面的共價鍵的影響在實際上是較小的；此外在沒 NCO 的場合，藉由金屬表面水合物及金屬原子與胺酯鍵及脛鍵之間產生凡得瓦力和氫鍵，同樣也具有相當的黏著性⁽¹⁾。

在本研究中，對於水性系統而言，要得到 2mm 薄的黏著層，對於不同的乾燥溫度下所需乾燥的時間如圖 7.1 所示，當在室溫（25°C）下乾燥其乾燥時間要長達 2 個小時，於是為了能縮短乾燥時間，我們試著提高乾燥溫度來做乾燥處理。但是提高乾燥溫度又易引起 NCO 的水解問題，於是系統中再加入離子型及非離子型複合的界面活性劑，來減輕水解反應的發生，因此在這互補的做法中，我們將探討其對黏著性質的影響。

7.1 黏著性質之圖形分析

圖 7.2 為交聯劑加水性 PU、界面活性劑一起乳化後，置於 45°C 乾燥，藉由剪切測試中所得其應力對應變的關係圖。由圖中的曲線得知，在剛開

始曲線斜率比較大，過了應變約為 50% 以上，其曲線的斜率變較小，此一斜率的變化代表材料的降伏行為。剛開始的斜率為材料本身的模數，與結晶度及交聯度較有關，而材料在很低的應力下發生降伏，表示其結晶被破壞了，鏈段開始運動，因而要測得其材料本身的模數，我們將取最開始的斜率為其模數，在我們系統中模數是取伸長量為 3% 那點的割線模數。當過了降伏點後，應力會隨應變增大而幾乎直線變大，直至應變約達 790% 時其膠層與基材間分開了，由於破壞行為是發生在界面上，所以此點處的黏著破壞強度我們稱為剝離強度。

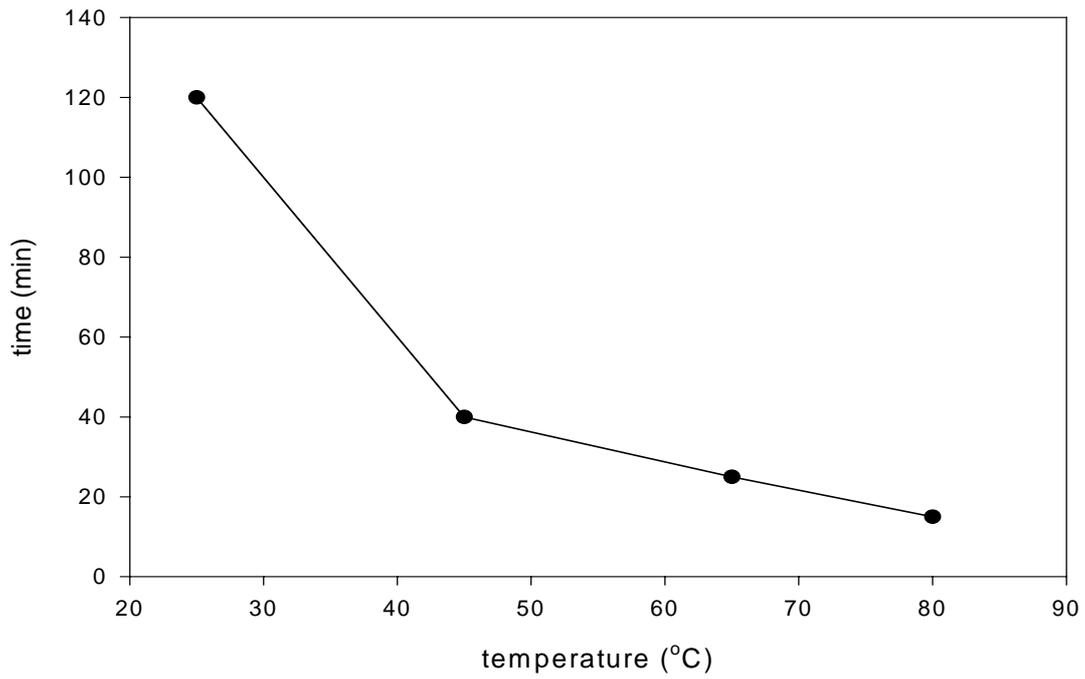


圖 7.1 在黏著測試試片中，其水性 PU 中水的乾燥時間

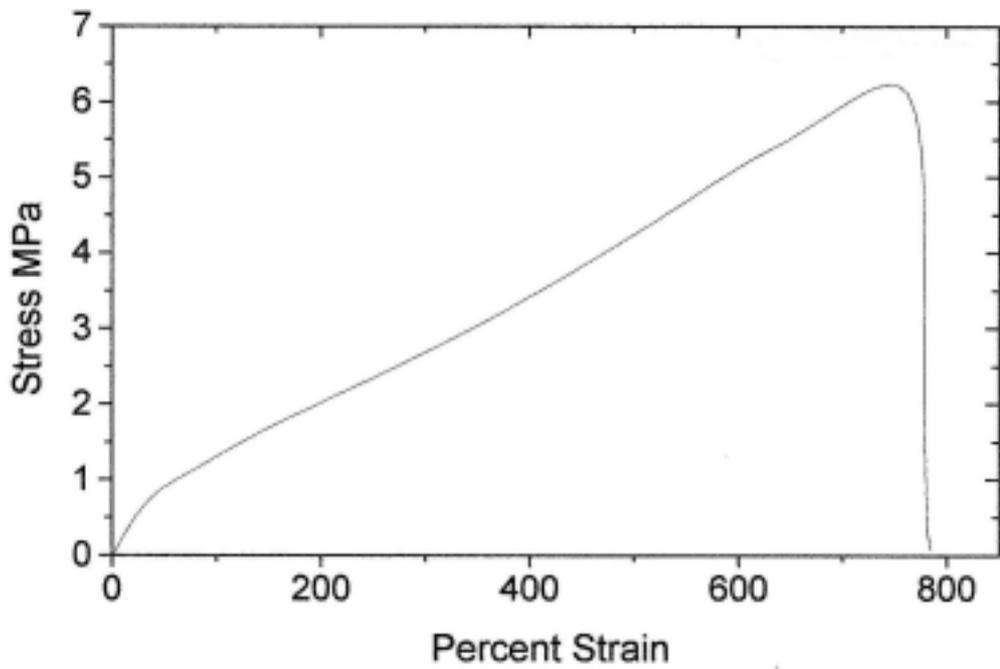


圖 7.2 剪切測試中典型的應力與應變的關係圖。乾燥條件為 45°C 做法 F 中

7.2 乾燥程序對黏著性質的分析

7.2.1 室溫下乾燥對其黏著性質的影響

在我們的系統中，由於黏著破壞是在界面上，所以剝離強度是受 PU 膠本身的極性基團及與界面上產生的吸引力所影響。圖 7.3 為室溫下乾燥，不同做法及交聯劑含量對其剝離強度的影響。在圖中的方法 A 為無水 PU 系統，其餘的 B、C 及 D 皆為水性 PU 的系統，我們發現無水系統添加 5% 交聯劑含量下的剝離強度為 3.8MPa，遠高於水性系統僅 1.5~2.5MPa，且無水 PU 較 Bayer 的標準處理程序（方法 B）的剝離強度約高 120%。這是因為水性系統下交聯劑有水解問題，當某些 NCO 被水解會產生羧基、胺基及 CO₂ 後，則 PU 鏈段上所含的極性基團會較少，能和界面產生氫鍵吸引力就越少，而 CO₂ 氣體也會使界面膠層不完整，使剝離強度降低。

在交聯劑含量不同對剝離強度的影響方面，由圖中知交聯劑含量為 5% 的剝離強度是高於交聯劑含量為 3%。因為 NCO 含量越多時，即使乾燥過程中損失了一些跟水反應掉的 NCO 後，所剩的 NCO 也會較多，則其極性基團會較多，極性也會較高，與界面形成的氫鍵越多，且若有過剩的 NCO 沒跟 PU 反應完，其也有機會過跟界面形成共價鍵，因此其剝離強度會隨交聯劑的增加而增加。

並且我們也發現，無水 PU 系統中，交聯劑含量不同對剝離強度影響差異性最小，這或許是無水 PU 沒有水解產生 CO₂ 的問題，而且是處於固態下，而固態中的擴散能力較差，所以反應較慢，而極性基團也較難擴散到界面上形成鍵結，因此交聯劑含量對其反應的影響不大。

對於水性 PU 系統的比較中，方法 B 跟 C 的差異是 C 有經過 90°C 下的熟化，CO₂ 移除完整，且其極性基團較易擴散至界面，造成界面鍵結較多，所以 C 的剝離強度較高；而方法 C 跟 D 的差異是 D 則再增大了熱壓壓力，減少 CO₂ 的關係，同時高壓使潤濕行為變好，膠與界面間的接觸面積較完

整，容易形成交互扣鎖，PU 膠黏附於鋼板上的黏附力就越高，所以剝離強度較高。比較 B 與 C 的差異卻比 C 與 D 的差異小，可知在剝離強度中其熱壓壓力比升高熟化溫度的影響大。

在剪切應變及模數中，因為與膠內部材料本身的行為有關，所以在我們的系統中，與膠的交聯度、結晶度及水解因素是息息相關。圖 7.4 為不同做法及交聯劑含量對其剪切應變的影響，在圖中我們發現對於 DA-L 含量為 5% 時的剪切應變是高於 DA-L 含量為 3% 的，而且無水 PU 剝離時的剪切應變是遠高於水性 PU 系統，這當然是因為剝離強度大幅增加，另外可能原因是水性 PU 系統中，有水解效應而產生較多的尿素基團，尿素基團會使材料性質變硬，剪切應變則會較低⁽⁸¹⁾，前一個原因也同樣會造成方法 A 最高，而方法 B 最低。與剝離強度不同的是方法 B 與 C 的差異是較方法 C 與 D 的差別大，所以升高熟化溫度對剪切應變影響較升高熱壓壓力為大。

圖 7.5 為不同做法及交聯劑含量對其模數的影響，圖中無水 PU 系統的模數是高於水性 PU 系統，我們知道模數不僅與交聯度且跟結晶度也有關。在無水 PU 系統中，模數與交聯度的關係較大，所以 DA-L 含量為 5% 的模數較高。然而在水性 PU 系統中，模數卻是隨交聯劑含量的增加而降低，而我們知道 DA-L 含量為 3% 的結晶度是較高於 5%，所以水性 PU 系統的模數與結晶度的相關性較大，而且所含 NCO 的量較多，水解所產生的 CO₂ 氣泡也會較多，則材料上較不是那麼堅硬。

7.2.2 界面活性劑對黏著性質的影響

圖 7.6 為 80°C 乾燥下，不同做法及交聯劑含量對其剝離強度的影響，我們發現 80°C 乾燥下的做法在 DA-L 含量為 5% 時的剝離強度約為 5MPa，都遠比室溫乾燥下的水性 PU 系統中的剝離強度 1.5~2.5MPa 高，80°C 下的

值大概比 Bayer 的方法（方法 B）約高 250%，此差異性是非常大的。可見提高乾燥溫度、熱壓壓力，不僅大大的縮短乾燥時間且能產生較好的剝離強度。

甚至在 80°C 下乾燥中，幾乎都比室溫乾燥的無水 PU 系統的剝離強度高，這或許是無水 PU 系統中，在固態時其 NCO 不易擴散交聯反應慢，藉由交聯而引起極性基團的增加量較少，也不易移到界面位置，跟界面的氫鍵吸引力密度較低外，此外與加入丙酮溶劑影響也有關，因為當系統中加入丙酮溶劑時，即使當我們把丙酮移除後，丙酮仍有可然殘留在分子鏈間，丙酮的羰基與胺基甲酸酯基形成氫鍵，導致硬段的規則性降低⁽⁷⁸⁾，因此丙酮在系統中反而變成雜質。

比較有無界面活性劑及界面活性劑添加方式不同的做法下，由圖知剝離強度是方法 F 最高，而方法 G 最低。這是因為做法 F 是 NCO 與 PU 同被界面活性劑包覆在一起，所以 NCO 散亂的分佈在 PU 鏈段附近，造成 NCO 跟 PU 反應較容易，交聯度最大造成膠上極性基團最多，與界面形成的氫鍵密度較大，另一方面 NCO 較少與水反應，除會保留與金屬界面形成鍵結外，也不會產生 CO₂，因此剝離強度較高。反之在方法 G 中，當 80°C 乾燥時，乾燥速率快，且 DA-L 被界面活性劑包覆在某一個區域內，NCO 基因為快速交聯反應，則擴散係數下降，使之不易擴散出來與 PU 反應，造成分子鏈段上的極性基團較少，也不易移到界面位置，如此與界面產生的氫鍵吸引的數量少，並且我們加入的複合型界面活性劑中，離子型界面活性劑及非離子型界面活性劑的加入，雖鏈段上雖帶有極性，但在此對於能形成黏著的力量貢獻不大，所以添加界面活性劑在此方法中，對黏著幫助甚小，反而成了系統中的雜質，因此剝離強度最低，但其三種方法下所造成的剝離強度差異性不大，約在 5 MPa。只有 DA-L 含量為 3% 下的方法 G 落差較大，約為 3.8MPa，卻也與無水 PU 相當。且在此我們也看到雖然

方法 E 中沒界面活性劑的加入，所以應該較會有水解問題，但在此時不管交聯劑含量為多少，水解似乎沒造成太大的不利影響，主要是水解會產生聚脲，因為尿素具有兩個氫鍵比較於胺基甲酸酯基只有一個氫鍵的吸引力強，若能順利佔據界面與界面的黏著性即可有較佳的表現。

對於交聯劑含量對剝離強度的影響，由圖知 DA-L 含量為 5% 時因為膠上的極性基團較多，與界面所產生的吸引力較高，所以剝離強度較高。

在圖 7.7 中是 80°C 乾燥下，剪切應變的變化關係。由圖我們發現除了方法 E 的做法下其剪切應變是 3% 高於 5%，其餘都是 5% 較高。前者因為在沒加界面活性劑的情況下，NCO 較易跟水反應而產生較多的聚脲，尤其與 DA-L 含量為 5% 時所產生的尿素基團會較多，尿素基團越多而材料的剛性越強，所以雖然 DA-L 含量為 5% 的剝離強度較高，但他的剪切應變卻低於 3% 的情形；但是在 F、G 的做法下，因為有界面活性劑加入的方法下，可降低水解問題，所以剪切應變還是以 5% 的情形較高。

對於氨酯基與尿素基相比，氨酯基較柔韌，因為方法 F 中，NCO 跟 PU 反應產生的聚氨酯基最多，所以雖然其剝離強度只略高於其他兩種情形，其剪切應變卻高達約 1100% 為最高，而方法 E 則因有水解問題產生尿素，剪切應變最低，其值僅約為 600%。

在圖 7.8 為 80°C 下乾燥，不同做法及交聯劑含量對其模數的影響，我們知道模數在力學上是反應其材料剛性，而在我們系統中模數應該跟結晶度較有關，由前一章得知方法 F 的結晶度較低，而方法 G 則較高，但是由圖中得知，方法 F 的模數為 1.8MPa 是最高，而方法 G 為 1.3Mpa 模數最低，可見在此剪切模數可能與交聯度的關係較大，而與結晶度的關係反而較小。

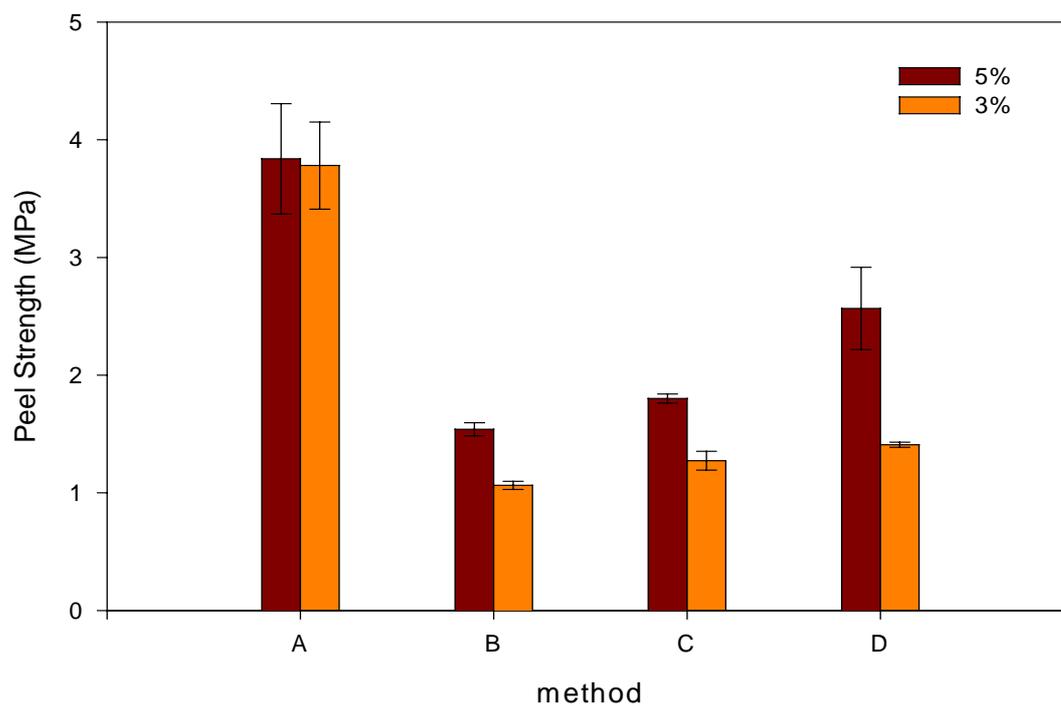


圖 7.3 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對剝離強度的影響

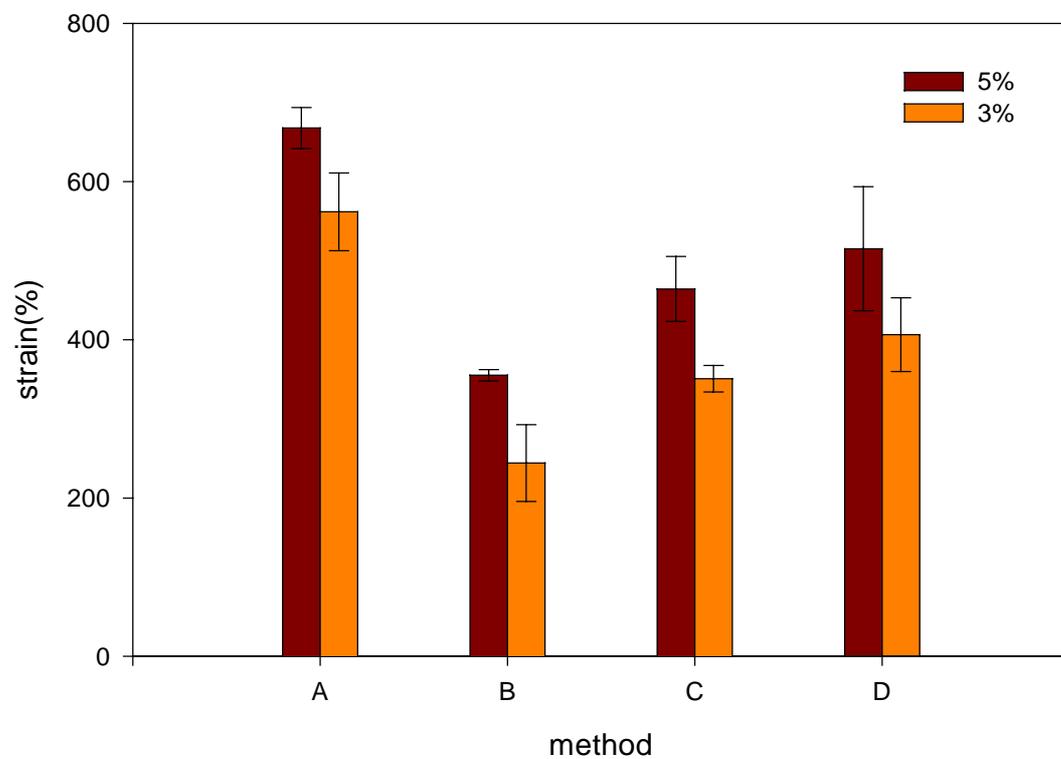


圖 7.4 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對剪切應變的影響

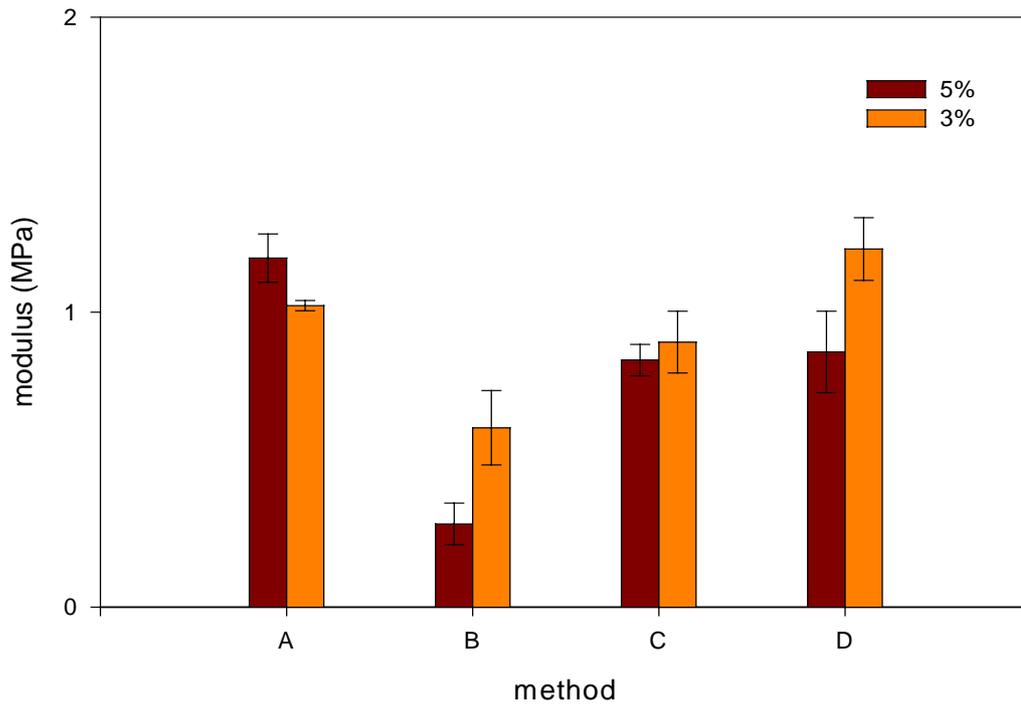


圖 7.5 室溫乾燥的情況下，不同製程條件對其模數的影響

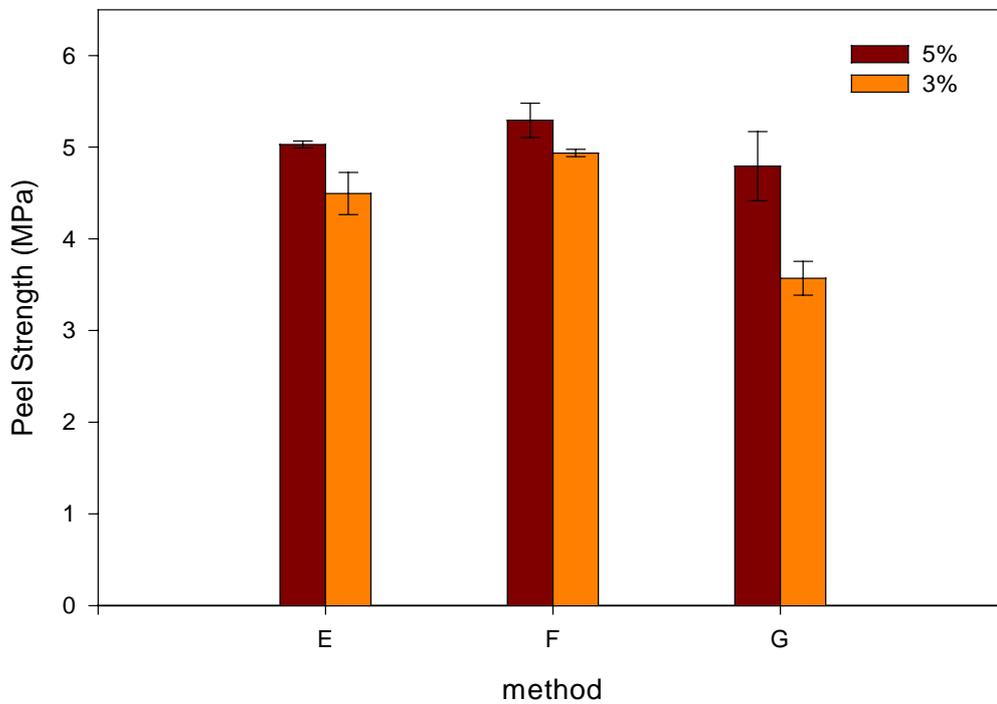


圖 7.6 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對剝離強度的影響

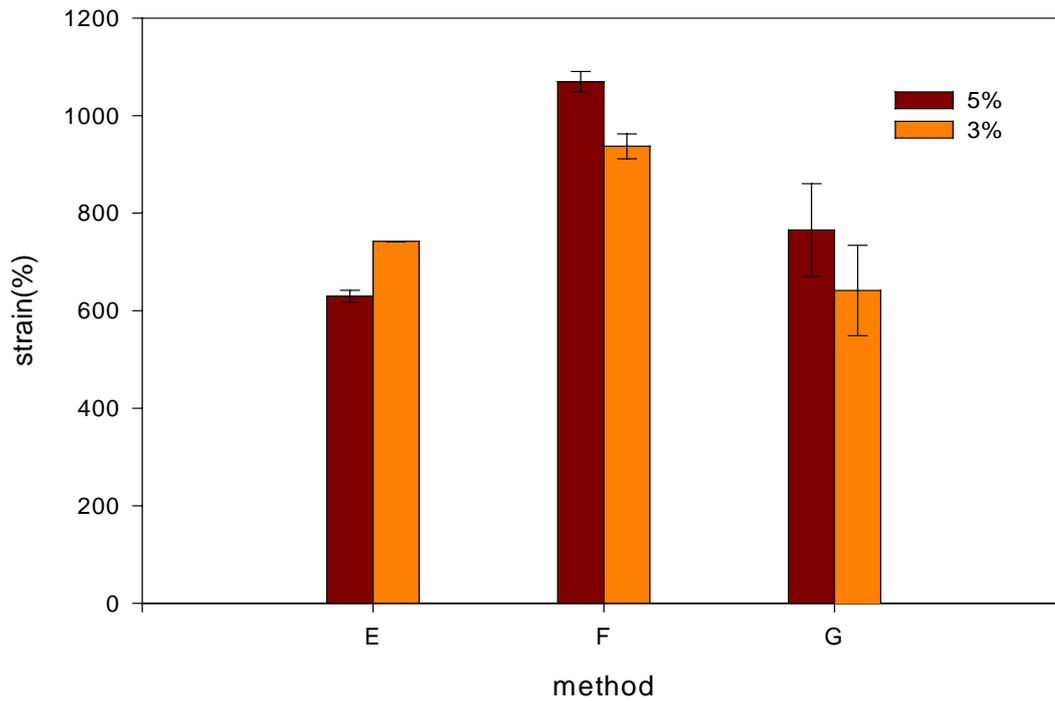


圖 7.7 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對剪切應變的影響

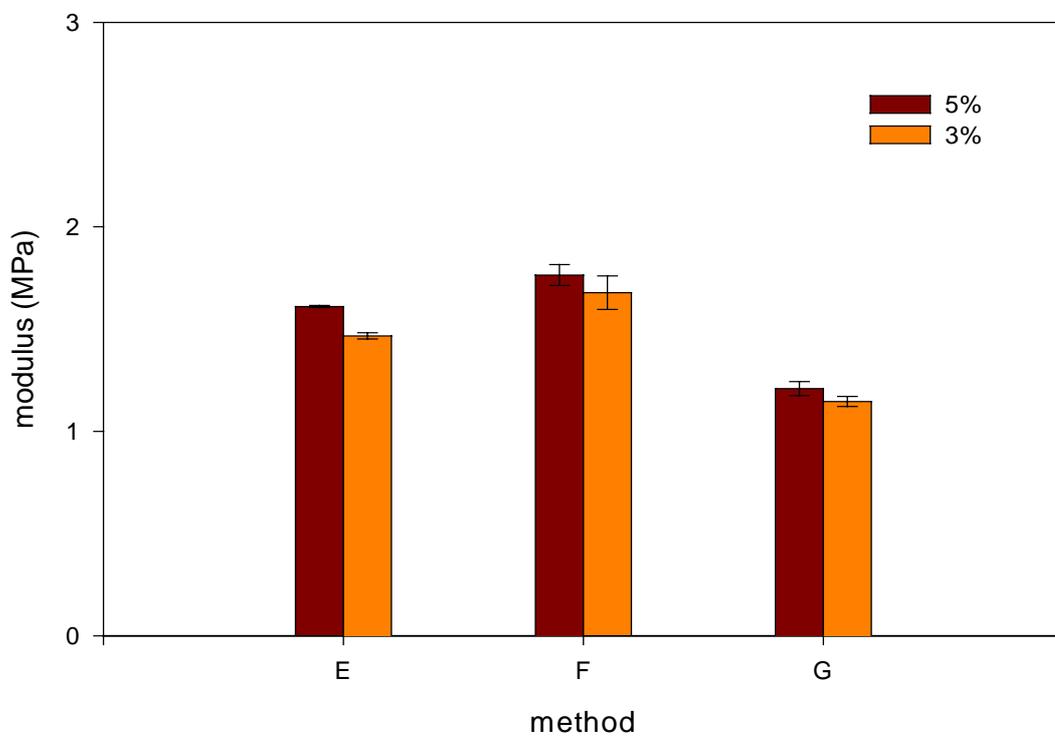


圖 7.8 80°C 乾燥下，界面活性劑及其加入方式對其模數的影響

7.3 乾燥溫度效應對黏著性質的影響

7.3.1 未添加界面活性劑的情形

在沒有界面活性劑的加入時，DA-L 水解問題會較嚴重，然而在不同溫度下乾燥不同時間則其水解情況也不同，由第肆章的滴定結果知 80°C 下的水解是比較嚴重些的。圖 7.9 是做法 E 中，不同溫度及交聯劑含量下，對其剝離強度的影響。由圖中得知，室溫下乾燥的剝離強度遠低於高溫乾燥 (45°C 以上溫度)，這是因為室溫乾燥的極性基團較少所致。然而我們將高溫下乾燥做比較，發現 80°C 與 45°C 的剝離強度稍高於 65°C 下，這是因為 80°C 下乾燥，雖然最易水解而產生 CO₂，但 CO₂ 在此時易於離開，不至於對界面膠層造成太多缺陷，以至於 80°C 及 45°C 的剝離強度都較 65°C 下高，在此做法下其溫度效應對其剝離強度影響不大，所以水解效應在此並沒造成嚴重的問題。所以乾燥溫度雖在 45°C 下有高得剝離強度，但低於 45°C 而在室溫乾燥，反而對其降低剝離，對黏著性質有不利的影響，因此乾燥溫度低也是要有個限度。

對於 DA-L 含量為 5% 的剝離強度較 3% 高，因為 5% 能與界面形成吸引力的氫鍵鍵結會較多，但是由於極性基團所貢獻的鍵結並不是影響很大，所以彼此之間的剝離強度相差不大。

圖 7.10 為做法 E 中，不同溫度及交聯劑含量對其剪切應變的影響，由圖中我們知道室溫下乾燥的剪切應變較低於高溫乾燥，此可能是因為室溫下乾燥較沒 CO₂ 產生，所以材料較具剛性所致。然而在高溫乾燥的比較中，剪切應變是隨乾燥溫度的下降而升高，而以 45°C 下最高，這或許是溫度越高，水解而產生尿素的基團越多，造成剛性的增強，在相當的剝離強度下剪切應變就會越小。並且圖中也顯示，剪切應變隨交聯劑含量的增加而下降，DA-L 含量為 3% 的剪切應變較 5% 高，這也是因為交聯劑含量較多時，水解反應生成較多的尿素基團，以至於剪切應變降低。

圖 7.11 為做法 E 中，不同乾燥溫度及交聯劑含量對其模數的影響，我們知道做法 E 的模數在室溫下乾燥遠低於高溫下乾燥，這是因為室溫乾燥的交聯度較低；而在高溫乾燥中，發現剪切模數對溫度效應並沒明顯變化。然而高溫乾燥效應對 DA-L 含量的影響中，其交聯劑含量 5% 較 3% 略高，可能也是結合聚脲和交聯的兩個因素所致。然而在室溫乾燥時，DA-L 含量 5% 的剪切模數卻是低於含量 3%，這或許是因為 5% 所產生的 CO₂ 氣泡較多所致。

7.3.2 水性 PU 與交聯劑同時乳化的情形

此做法有界面活性劑的加入，界面活性劑將 DA-L 及 PU 包覆在一起，可降低 DA-L 和水相接觸的機會，較沒水解產生 CO₂ 氣泡問題，且 DA-L 跟 PU 包覆在一起，所以較容易和 PU 形成交聯反應，因此交聯度會較高。

圖 7.12 為做法 F 中，不同溫度及交聯劑含量對其剝離強度的影響。在此做法中，PU 跟 DA-L 包覆在一起，當溫度越高則其交聯反應較快，造成交聯度越大，與界面所形成的氫鍵強度越高，但在圖中我們發現當交聯劑含量為 5% 中，其 80°C 下的剝離強度反而最低，這或許是交聯密度高，會約束聚合物鏈段的擴散與潤濕能力⁽⁶⁸⁾，另一方面部分的 NCO 水解也會產生少量的 CO₂，因此可能降低與界面的黏著力，圖中以 65°C 下的剝離強度為最高，其值約為 6.5MPa。而在交聯劑含量為 3% 就沒有 5% 時的問題下，此時以 80°C 的剝離強度較高，因此對於高溫下由於分子鏈段的極性基團與界面形成氫鍵較多，所以剝離強度隨溫度升高而升高。DA-L 含量方面，在 5% 時因與界面形成的極性基團較多，所以剝離強度較 3% 高。

圖 7.13 為做法 F 中，不同溫度及交聯劑含量對其剪切應變的影響。在剪切應變中溫度越高則剪切應變越大，圖中以 80°C 下最高，推測其可能與剝離強度有些關係，剝離強度大造成其剪切應變也大。另一方面在交聯劑

含量的影響下，交聯劑含量為 5% 時所形成的 CO₂ 較多，所以材料相較於 3% 時是較柔軟些，因此 DA-L 含量為 5% 的剪切應變較高。

由圖 7.14 中為不同溫度及交聯劑含量，對其模數的影響。一般而言乾燥溫度對模數的影響不大，其中我們發現 DA-L 含量為 5% 時，以 65°C 下的模數最高；在交聯劑含量為 3% 時，乾燥溫度效應幾乎看不出來。至於 DA-L 含量對模數的影響中，發現 DA-L 含量為 5% 較 3% 高。

7.3.3 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的情形

做法 G 是 DA-L 跟界面活性劑先預混再加入水性 PU 中，如圖 7.15 為溫度及交聯劑含量不同對剝離強度的影響結果。由圖中得知，當 DA-L 含量在 5% 時，剝離強度隨溫度升高而下降，乾燥溫度在 45°C 的最高，因為在 G 做法下由於 DA-L 被界面活性劑包覆住，若乾燥溫度越低時由於乾燥速率較慢，所以 NCO 比較會慢慢擴散出去，因此較易散亂的分佈在 PU 鏈段間，造成其交聯區域較大，如此與界面產生的氫鍵數量較多，剝離強度會有較高的趨勢。然而在 DA-L 含量為 3% 下其溫度效應對剝離強度的影響較不明顯。另一方面若以交聯劑的含量來比較，我們發現交聯劑含量為 5% 時，因為鏈段上的極性基團能與界面所形成的氫鍵吸引力較大，所以剝離強度較高。

圖 7.16 為不同溫度及交聯劑含量對其剪切應變的影響，由圖中得知隨溫度升高其剪切應變也有減低的趨勢，而以乾燥溫度在 45°C 為最高，基本上與剝離強度相當一致。代表材料本身的強度與乾燥溫度的相關性較低。

在圖 7.17 為不同溫度及交聯劑含量對其模數的影響，由圖中知乾燥溫度在 45°C 下的模數最高，乾燥溫度在 65°C 最低。我們知道模數與材料本身的結晶度、交聯度有關，當在 80°C 乾燥下由於 NCO 與 PU 交聯的區域集中，所以其結晶度較高。而就交聯度來說以 45°C 為最高，於是模數在交聯

度與結晶度互相抗衡影響下，由於交聯度的效應大過於結晶度，所以 45°C 下的模數最高，其模數高達 1.7MPa，而 65°C 下的模數最低。在黏著測試中其不同做法下，有不同的黏著性質，然此黏著性質上的變化與其形態學上的變化其實是有很大的關係。

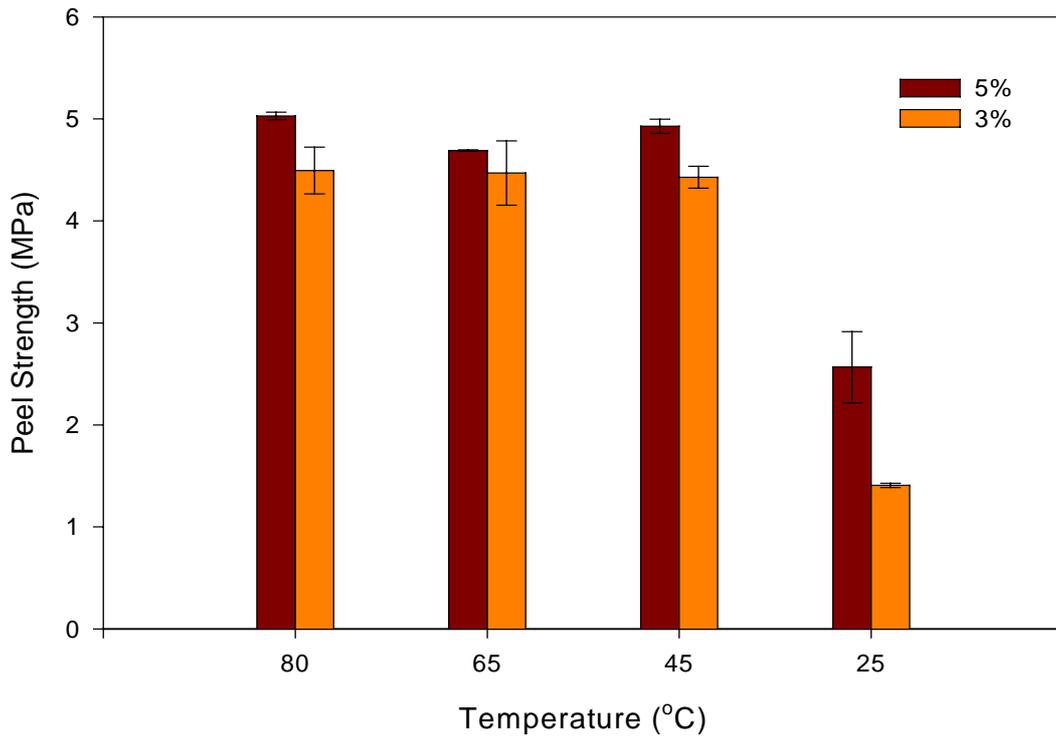


圖 7.9 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其剝離強度的影響

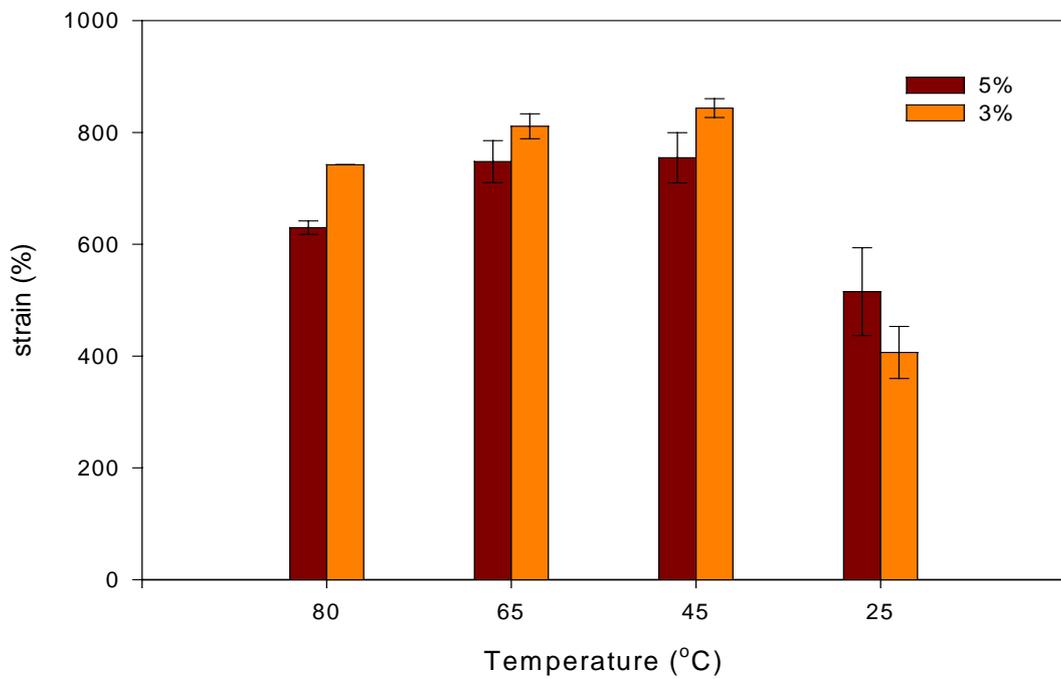


圖 7.10 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其剪切應變的影響

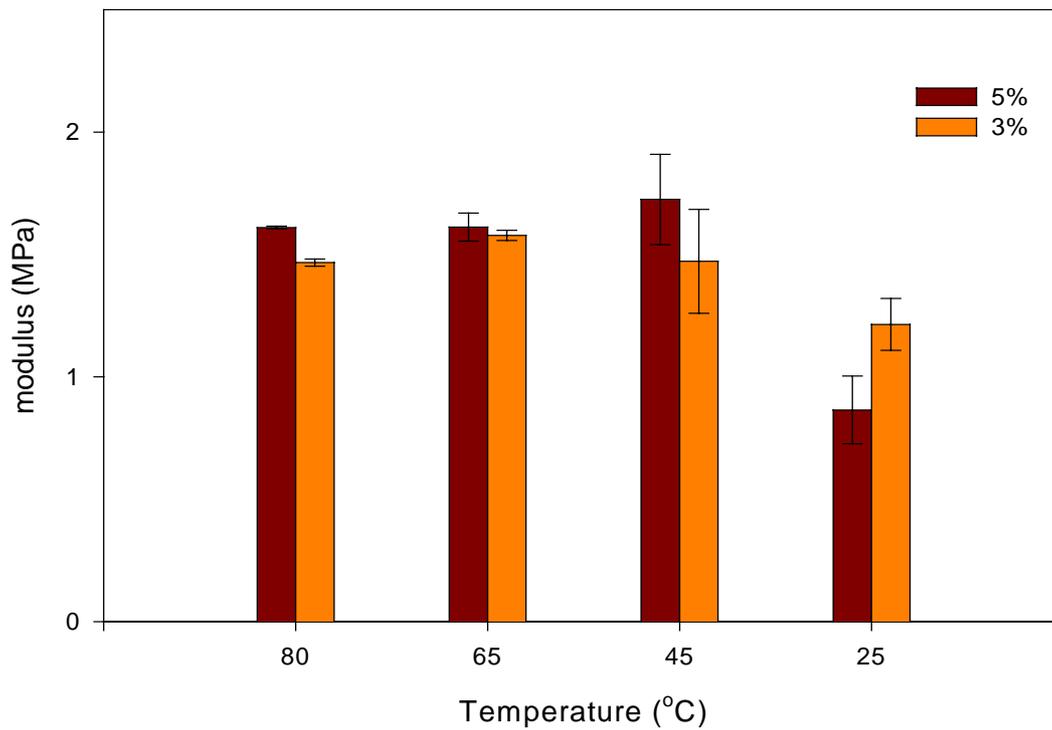


圖 7.11 未添加界面活性劑的做法下，溫度對其模數的影響

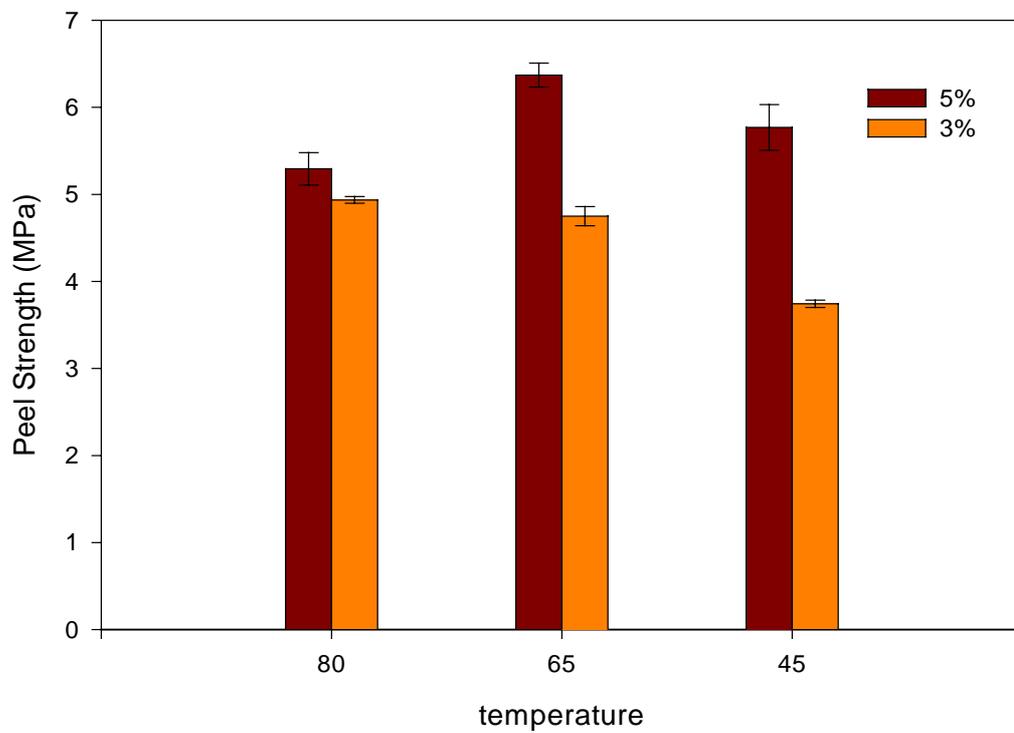


圖 7.12 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其剝離強度的影響

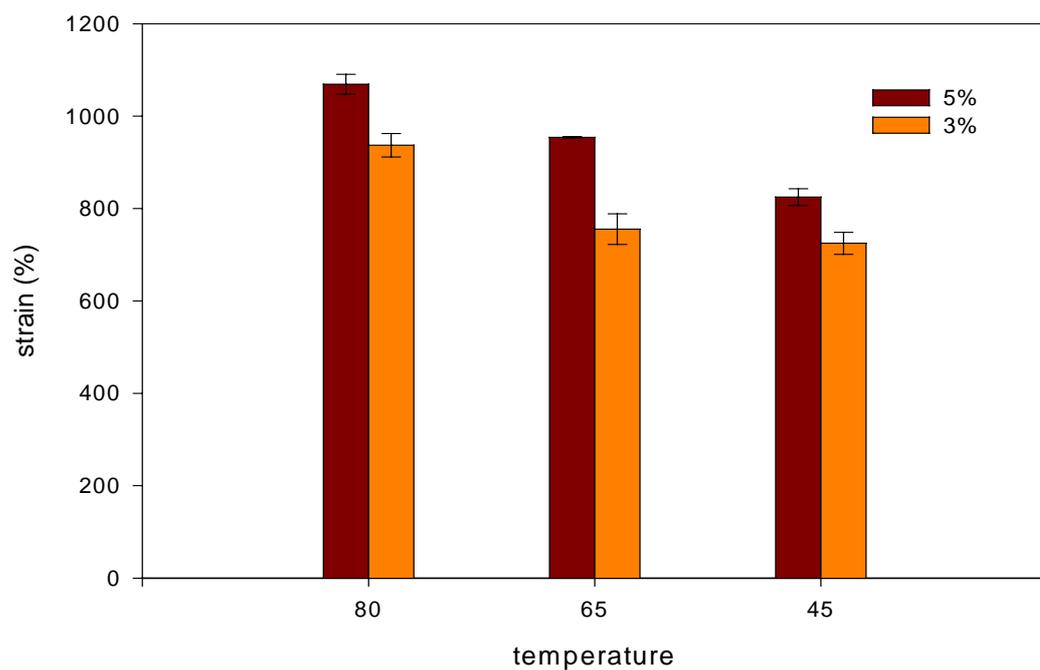


圖 7.13 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其剪切應變的影響

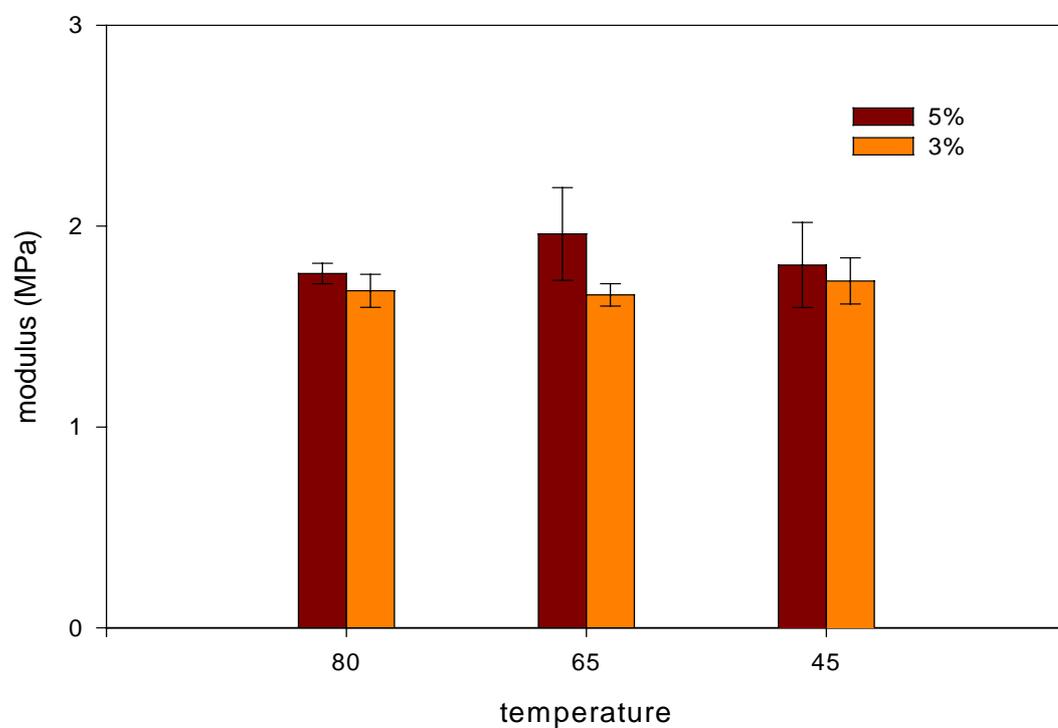


圖 7.14 水性 PU 與交聯劑同時乳化的做法下，溫度對其模數的影響

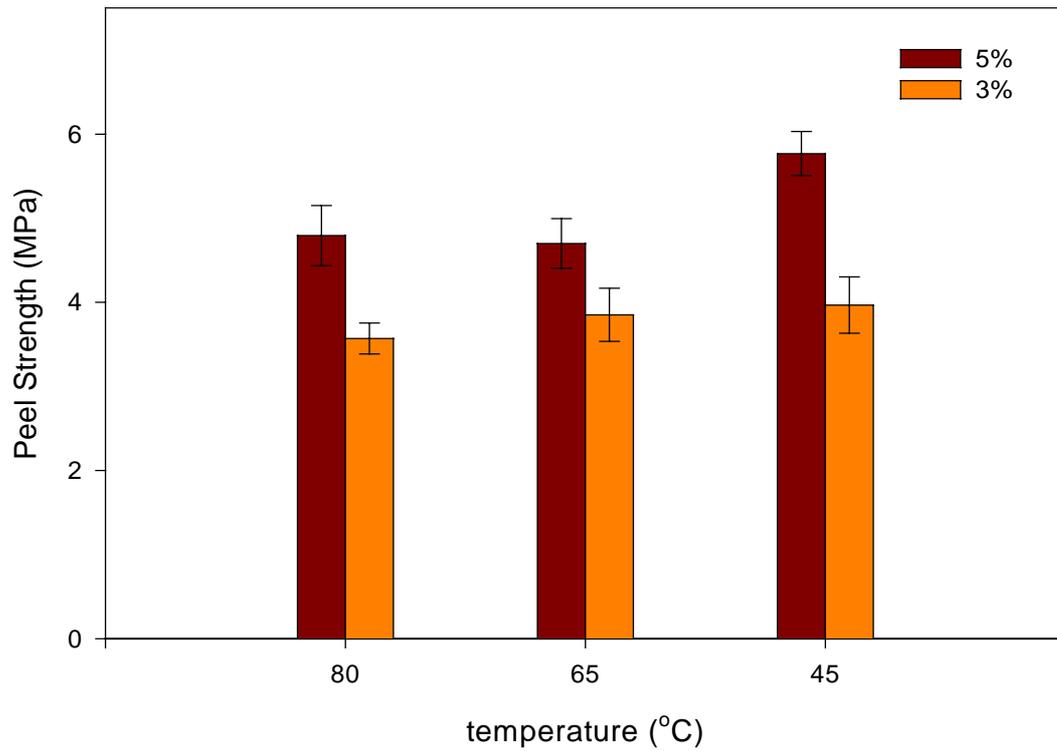


圖 7.15 交聯劑先乳化再加入水性PU 的做法下，溫度對其剝離強度的影響

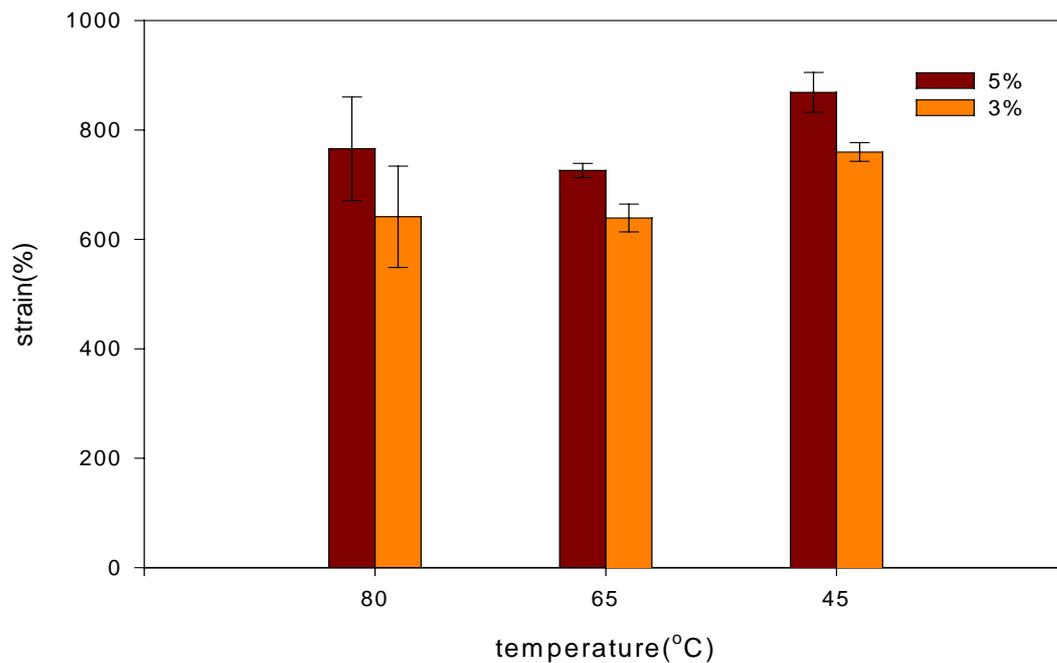


圖 7.16 交聯劑先乳化再加入水性PU 的做法下，溫度對其剪切應變的影響

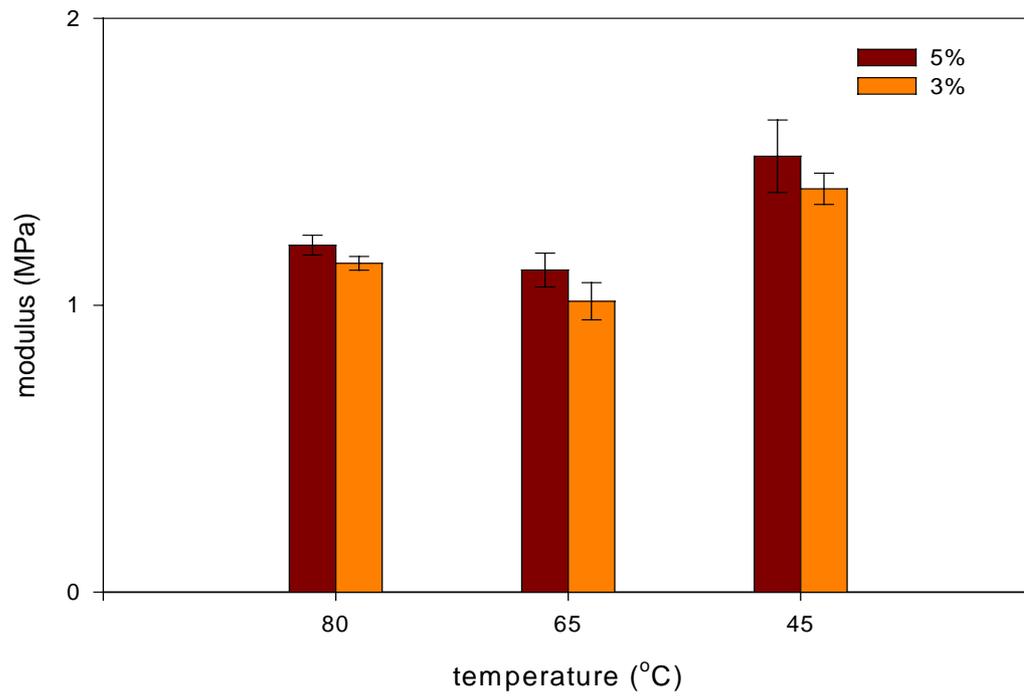


圖 7.17 交聯劑先乳化再加入水性 PU 的做法下，溫度對其模數的影響

7.4 PU 的黏著剝離形態分析

7.4.1 室溫乾燥下，其剪切黏著面在不同做法下的形態

圖 7.18 是添加 5%DA-L 的系統在室溫乾燥下，不同做法對其形態學的變化，做法 A 的剪切黏著面如圖中(A)所示，是呈現纖維狀的條紋，只是其條紋間的距離很小，此做法是在無水 PU 中，因此沒有水解問題，其 NCO 完全跟 PU 上的能反應的鍵結產生交聯反應，其交聯度高，同時有明顯的軟、硬鏈段相起互補作用，因此在剝離強度有較高的趨勢。

然而在方法 B 中如圖(B)所示，其剪切黏著面較為平整，但有一條條剛直的紋路，並且在其中還有一個一個的小洞，此做法下因為沒經 90°C 下反應因此鏈段上的 NCO 有相當多都跟水反應形成尿素基團，然而尿素基團的極性較大，因此鏈段會較硬，並且水解產生的同時有會伴隨 CO₂ 的產生。

在做法 C 與 D 中，如圖(C)與(D)所示，我們發現方法 C 的條紋是類似一條條的繩索一樣，且繩索間的距離大，有明顯的相分離存在，但在方法 D 中是有提高熱壓的壓力，其結構是以彼此距離較為小的條紋存在，類似其纖維狀的條紋，然此條紋的方面都往同一個方向，而我們在結晶度的分析中，也發現此做法下的結晶度是頗高的，並且在做法 D 的剝離強度是高於做法 C，因此做法 D 的表面附著會較完全，而剝離的變形也較清楚。

在 B 與 C 的做法中，如圖(B)與(C)因施加的壓力較低，所以膠層與表面附著較差，其中在方法 C 中由於交聯反應較 B 完全，剛性會較低，收縮似乎較厲害，所以(B)中的條紋是一條條直線；而(C)中的條紋像繩索。

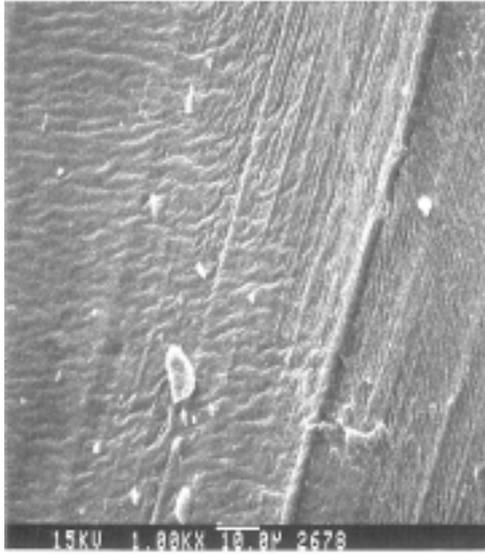
7.4.2 80°C 下乾燥，其剪切黏著面在不同做法下的形態

在圖 6.19 為 80°C 下乾燥，其不同的做法對其形態學的影響。在做法 E 的情況中，因為沒有界面活性劑的加入，所以有水解效應，會產生較多的聚脲，由圖中的(E)是呈現明顯的細小的纖維狀條紋，條紋間的距離很小，

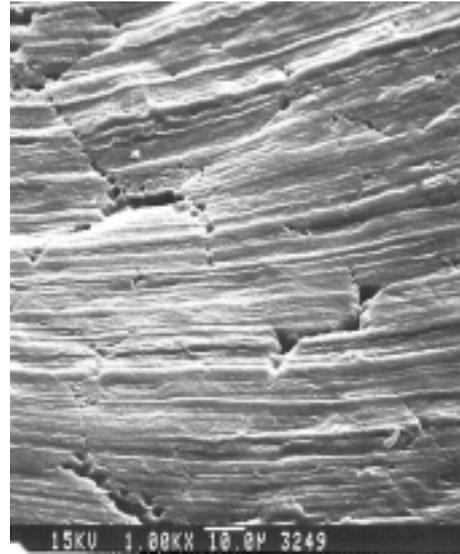
相較於做法 F 與 G，但偶有 CO₂ 聚集至小孔洞中。在黏著測試中，其方法 E 的剝離強度並不會因水解而較低，然而水解聚脲即使較強，條紋也會較細。

在做法 F 中，界面活性劑將 DA-L 及 PU 包覆在一起的情況，造成交聯度較高，則其圖形如圖中的(F)所示，剪切面是一條條的條紋，而其條紋間距離較(E)大，其圖形與室溫乾燥的無水 PU 系統類似，顯示硬段由與軟段間相混的較好。

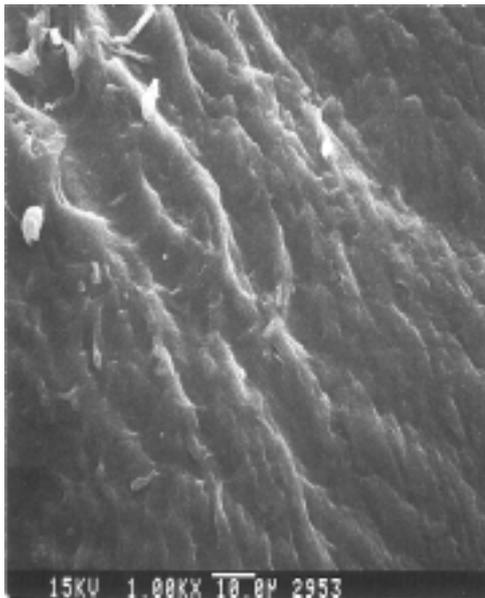
而在做法 G 情況如圖中(G)所示，我們發現其剪切面的條紋不像方法 E 及 F 這麼多，且其剪切面如同一層層的結構，在層與層間還有些微的大條紋，然此做法下因為 DA-L 被界面活性劑包覆住，所以 DA-L 將集中在某個區域內，造成此做法的交聯度低則其剝離強度較低。



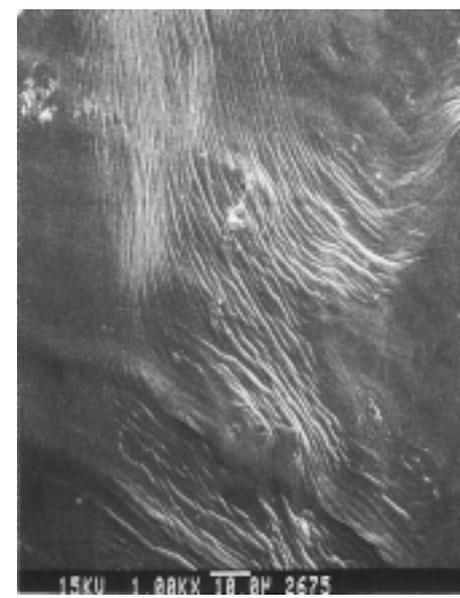
(A)



(B)

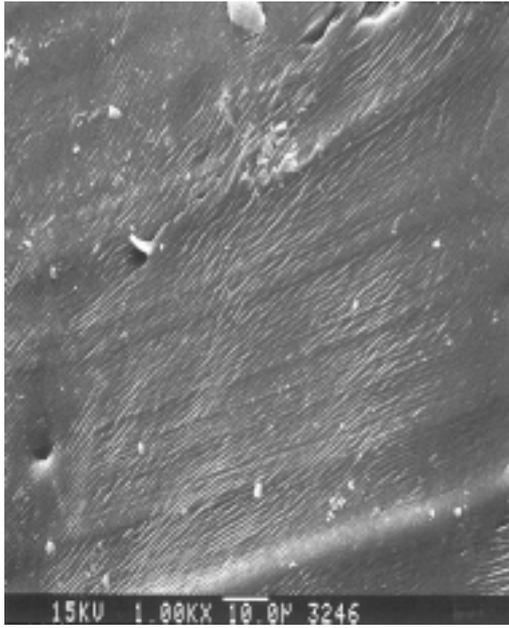


(C)

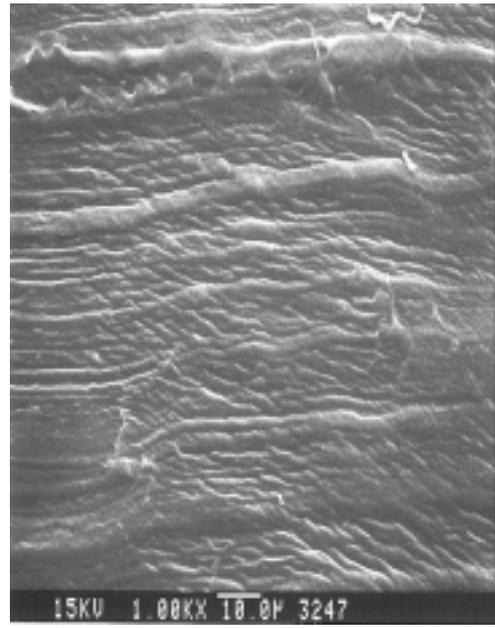


(D)

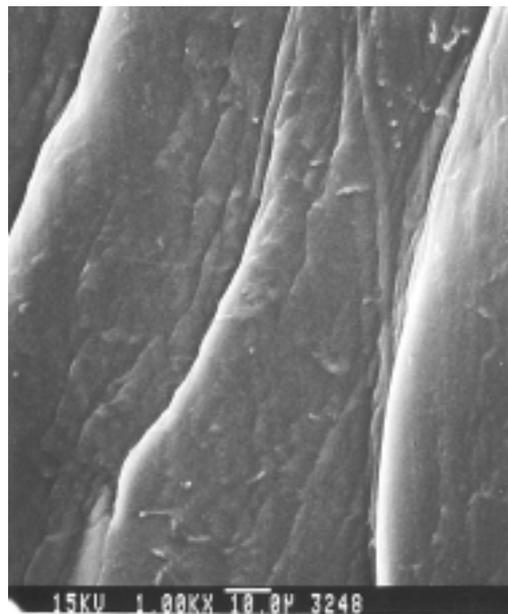
圖 7.18 室溫下乾燥，不同的做法對其剪切黏著面的形態學影響。(A)method A, (B)method B, (C)method C, (D)method D。在 SEM 中所照出的圖，其倍率為 1000 倍。



(E)



(F)



(G)

圖 7.19 在 80°C 下乾燥，不同的做法對剪切黏著面的形態學影響。(E) method E, (F) method F, (G) method G。在 SEM 中所照出的圖，其倍率為 1000 倍。

第八章 結論

1. 本研究是以克服水性 PU 的乾燥及水解問題為前提，我們藉由提高溫度做乾燥並添加 SDS/NP50 複合型的界面活性劑來包覆 DA-L，避免 NCO 跟水反應而失去交聯作用。如此不僅縮短乾燥時間並能製得交聯度高的 PU 網狀結構體，成功的提昇其熱、機械及黏著性質。
2. 在滴定及 IR 的檢測中，發現 DA-L 具水解問題的存在。因此為了抑制 NCO 的水解效應，我們採用陰離子型及非離子型的界面活性劑，組合成 SDS/NP50 的複合型的界面活性劑來包覆 DA-L，然而由 IR 及滴定 NCO 的官能基可得知，此複合型界面活性劑兩者的比例為 1/1，及界面活性劑的量佔 DA-L 含量為 7% 時，能有效的改善水解問題。
3. 對於我們的系統中，雖然不同處理方式都有其不同的交聯度，但是由於水性 PU 之分子量甚高，因此其交聯度都不是很高，以至於其結晶的差異性很少。
4. 交聯劑佔水性 PU 的含量對系統的影響，我們發現交聯劑含量為 5% 時，相較於能與 PU 產生反應的官能基團量，雖然是處於過量狀態，但是在機械性質及黏著性質上都較交聯劑含量為 3% 當量比有較為優異的表現，所以多異氰酸類交聯劑過量一些有助於改善機械性質與黏著性質。
5. 剝離轉移溫度分析中，一起乳化的做法（方法 F）其 T_g 最高。
6. TGA 的熱裂解溫度分析中，一起乳化的做法（方法 F）的熱裂解溫度最高。
7. 結晶度的分析中，方法 D（交聯劑加水性 PU）的結晶度最高；且方法 F 的結晶度並沒明顯下降。
8. 在拉伸及黏著的測試中，相較於 bayer 的處理程序，對於加入界面活性劑並提高乾燥、活化的溫度及熱壓壓力的處理方式中，所得到的拉伸強度及剝離強度都有約 200% 以上的提昇。

9. 拉伸測試中，交聯劑含量為 5% 時，PU 與交聯劑一起乳化且乾燥溫度在 80°C 和 65°C 的做法最佳，拉伸強度達 37MPa；交聯劑含量為 3% 時，以無水 PU 的做法最佳，拉伸強度達 29.8MPa。
10. 黏著測試中，以 PU 與交聯劑一起乳化的效果最好。在交聯劑含量為 5% 時，乾燥溫度在 65°C 下的做法最佳，剝離強度為 6.5MPa；交聯劑含量為 3% 時，乾燥溫度在 80°C 下的做法最佳，剝離強度為 4.9MPa。
11. 如果說水性 PU 有水解問題會造成交聯度不夠的問題，但是我們在拉伸及黏著的測試中，我們知道無水 PU 的性質並不是性質最好的，這是因為無水 PU 中有添加丙酮，溶劑多少都會殘留在 PU 中，同時無水 PU 的擴散阻力也最大，使得反應的轉化率較低，因此反而影響機械及黏著性質。
12. 80°C 下乾燥且將水性 PU 與交聯劑同時乳化的處理方式中，熱裂解溫度及玻璃轉移溫度都是最高，而結晶度最低，因為此種做法所造成的交聯度最大。以致於採取此種方式來製備樣品，在機械性質及黏著性質上，都會有較為優越的結果。
13. 雖然說界面活性劑的加入能抑制水解而增加交聯度，但是交聯劑乳化在水性 PU 加入之前或之後完成，由於處理程序的先後順序不一樣，將會造成交聯度上的差異性，就如 80°C 乾燥下若預先乳化交聯劑，再去配置黏著的樣品，則不僅對黏著沒提昇，並且比沒加界面活性劑的黏著性質更差，所以此方法不適合用在黏著上。
14. 乾燥溫度在 80°C 的前提下。由 SEM 的拉伸斷面圖形中，我們可清楚的看到 Bayer 的做法有明顯完整的顆粒存在；而方法 E 與 F 有複雜得斷面型態。
15. 黏著破壞面在 SEM 分析中，方法 A 與 F 較為相像，明顯的細小條紋；沒有界面活性劑的做法，則會有小孔洞產生。

參考資料

1. 李紹雄、劉益軍，*聚氨酯膠黏劑*，化學工程出版社，(1997)
2. Chen, S., Chen, Y., *Appl Polym Sci* 46(1992) 435.
3. Bontinck, D., Tielemans, M., Loutz, J.M., Vandersmissen, A., Koninck, L., US Patent 5 (1996) 251-254.
4. Chen, D.S., Hsien, M., US Patent 5 (1994) 306-764.
5. Mohanty, S., Krishnamurti, N., *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1996) 1993.
6. Qu, J., Chen, H., *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*(2002) 570-574.
7. 黃長澤，*高分子工業*，第 80 期，p88-93
8. 張瑞銘，碩士論文，中興大學化學工程研究所，(2002)
9. Hovestadt, W., Schmalstieg, L., Wamprecht, C., Noble, K. L., US Patent 5,854,338.
10. Wicks, Z.W., Wicks, D. A., Rosthauser, J.W., *Progress in Organic Coating* 44 (2002) 161-183.
11. Watanabe, S., Ibuki, L., US Patent 5,852,111 (1998)
12. Morikawa, Y., Uehara, K., Konishi, S., US Patent 5,373,050 (1994)
13. Dormish, J., *Adhesive Age*, 39 (1996) 2, 16-21
14. Lucas, H.W., Festel, G, Ramthum, I. J., Witkowski, R., *Adhesives Age*, 40 (1997) 2, 18-23
15. Laas, H. J., Brahm, M., Halpaap, R., US Patent 5,731,396 (1998)
16. Hepburn, C., *Polyurethane Elastomers*, Applied Science publishers: New York (1982) P 290
17. Oertel, G, *Polyurethane Handbook* 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich Vienna New York (1972)

18. Pegoretti, A., Fambri, L., Penati, A., Kolarik, J., *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998) 577-586
19. 劉樹，合成橡膠工業，17 (1994) 6, 376-379
20. Jhon, Y. K., Cheong, I. W., Kim, J. H., *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179 (2001) 1, 71-78
21. Skeist, *Adhesive*, 6, 1993, 979.
22. Julia, J., Salvatella, D., Lope, J., *Adhesive Age*, 37 (1994) 5, 26-31.
23. Zhang, S. W., Wang, W. J., LI, H. X., Liu, C. M., *Zhongguo Jiaonianji*, 11, (2002) 4, 04 - 42
24. Tirpak, R. E., U.S. Patent 5,124,400 (1992)
25. Zhang, T., U.S. Patent 5,692,937(1997)
26. Dieterich, D., *Progress in Organic Coating*, 9 (1981) 281
27. Dieterich, D., *Rieck Jiv*, 21 (1978) 2, 24
28. Sanchez-Adsure, M.S., Papon, E., Villenave, J. J., *Journal of Applied Polymer Science* , 82 (2001) 3402-3408
29. Bolum, K. M., *Journal of Applied Polymer*, 80 (2001) 604-612
30. Dochniak, M. J., U.S.Patent 5,354,807(1994).
31. Kim, B. K., Lee, Y. M., *Journal of Applied Polymer Science* 54 (1994) 1809
32. Kim, B. K., Lee, J. C., *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 34 (1996) 1095
33. Yang, C. H., Lin, S. M., *Polymer Engineering and Science*, 35 (1995) 8, 722
34. Miho, T., Japan Patent 06,313,024 (1994)
35. Chen, S., Chen, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 46 (1992) 435
36. Gunduz, G, Murat, G, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 604
37. Dieterich, D., *Ger Offen*, 1 (1969) 913, 271

38. Tramontano, V. J., Blank, W. J., *Journal of coating Technology*, 67 (1995) 848, 88
39. Jin, D., Liu, Z., Ha, C., *Gaofenzi Tongbao*, 1 (2003) 71-77
40. Lee, J. S., Shin, J. H., Kim, B. K., Kang, Y. S., *Colloid and Polymer Science*, 279 (2001) 959
41. 劉芳、吳小華、賈德民，*合成橡膠工業* 24 (2001) 1, 60-62.
42. 陳延娜、李樹材，*化工新型材料*，第 30 卷 (2002) 第 5 期
43. Brown, D. W., Lowery, R. E., Smith, L. E., *Macromolecules*, 13 (1980) 248-252
44. Pegoretti, A., Kolarik, J., Penati, A., *Applied Macromolecular Chemistry and Physics* 200 (1994) 49-60
45. Gajevski, V., Proceedings of the SPI, Polyurethane 90, Orlando (Florida) (1990) 506
46. Wu, Q., Lina, Z., *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 2000
47. Huang, Y. S., Ding, S. L., Yang, K. H., *Journal of Coating Technology*, 872 (1997) 69-74
48. Chen, G. N., Ling, H. J., Chen, K. N., *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 2
49. Li, Y., Ling, A., Sang, H., *Qing Zhanjie*, 21(2000) 4, 22-24
50. Kim, B. K., Shin, J. H., *Colloid and Polymer Science* 280 (2002) 716
51. Hirose, M., Zhou, J., *progress in Organic Coatings*, 38 (2000) 27
52. Tirpak, R. E., Markusch, R. H., *Journal of Coating Technology* 58 (1986) 738, 49
53. 張義和，*化工資訊* (2003) 06
54. Kaminski, A. M., Marek, W., *Journal of Coatings Technology*, 69 (1997) 873

55. 黃惠全，碩士論文，逢甲大學化學工程研究所（1995）
56. Gum, W. F., Riese, W., and Ulrich, H., *Reaction Polymers*, 704-727
57. Ni, H., Skaja, A. D., Sailer, R. A., Soucek, M.D., *Macromolecular Chemistry and Physic*, 201 (2000) 722-732.
58. Collong, W., Gobel, A., Kleuser, B., Lenhard, W., Sonntage, M., *Progress in Organic Coatings*, 45 (2002) 205-209
59. Barrere, M., Landfester, K., *Macromolecules*, 36 (2003) 5119-5125
60. Jacobs, P. B., Potter, T. A., US Patent 5,200, 489 (1993)
61. Nabavi, M., Jeannette, T., Lyotheir, A., Bernard, J. M., *PCT International Application WO, 97/31960*, 1997
62. Schwindt, J., Reiff, H., Kubitz, W., US Patent 5, 459, 197 (1995)
63. Laas, H. J., Rettig, R., Halpaap, R., Nachtkamp, K., US Patent 5, 473, 011, (1995)
64. 3M Science Research Center, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry* 40 (2002) 3037
65. 曹同玉、劉慶普、胡金生編，聚合物乳液合成原理、性能及應用，化學工程出版社（1997）
66. 廖明隆編譯，界面化學與界面活性劑，文源書局有限公司印行（1994）
67. 鄭忠、胡紀華，表面活性劑的物理化學原理，華南理工大學出版社（1995）
68. Li, Y. k., Qing, A. l., Sang, H. X., Liu, C. l., *Huaxue Yu Nianhe*, 4 (2000) 161-165
69. 張開編著，高分子界面科學，中國石化出版社（1996）
70. 陳俊賢，碩士論文，逢甲大學化學工程研究所（1992）
71. 賴耿陽編譯，接著技術與接著應用，復文出版社（1985）

72. Shields, J., Sc, B., Adhesives Handbook, Published in U.S.A (1970)
73. 薛敬合，黏著劑全書，高立圖書有限公司 (1985)
74. 李金林主編，膠黏劑技術與應用手冊，宇航出版社 (1991)
75. 關仲翔，聚氨酯工業，15 (2000) 2, 29-32
76. Huang, A., Chen, Q., Liu, G., *Zhongguo Jiaonianji*, 9 (2000) 2, 9-11, 31
77. 山西省化工研究所編，聚氨酯彈性體，化學工業出版社 (2000)
78. Lee, B. S., Chun, B. C., Chung, Y. C., Sul, K. I., and Cho, J. W.,
Macromolecules, 34 (2001) 6431-6437
79. 王念貴，袁銳鋒，鄧麗娟，陳福和，聚胺酯工業，13 (1998) 4
80. Delpech, M. C., Coutinho, F. M. B., *Polymer Testing* 19 (2000) 939-952
81. 趙菊英，聚氨酯工業，14 (1999) 1，26-28